

2552  
10/800,020

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 1 4 日  
Date of Application:

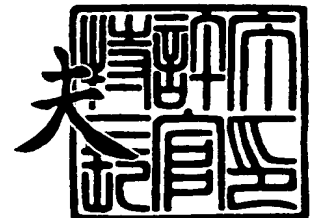
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 6 9 6 6 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 6 9 6 6 5 ]

出      願      人  
Applicant(s):                      株式会社豊田中央研究所  
   株式会社デンソー

2 0 0 4 年    3 月 1 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 1 4 2 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 TC0203220

【提出日】 平成15年 3月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 35/46

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株  
式会社豊田中央研究所内

【氏名】 ▲高▼尾 尚史

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株  
式会社豊田中央研究所内

【氏名】 本間 隆彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株  
式会社豊田中央研究所内

【氏名】 ▲斎▼藤 康善

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株  
式会社豊田中央研究所内

【氏名】 鷹取 一雅

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 野々山 龍彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 長屋 年厚

## 【特許出願人】

【識別番号】 000003609  
【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所  
【代表者】 高橋 理一

## 【特許出願人】

【識別番号】 000004260  
【氏名又は名称】 株式会社デンソー  
【代表者】 岡部 弘

## 【代理人】

【識別番号】 100095669  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 上野 登

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042000  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶配向セラミックス及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式：

$$\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\{Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w\}O_3$$

(但し、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 、 $x + z + w > 0$ )

で表される等方性ペロブスカイト型化合物の多結晶体からなり、かつ

該多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向していることを特徴とする結晶配向セラミックス。

【請求項 2】 ロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の配向度が 30% 以上である請求項 1 に記載の結晶配向セラミックス。

【請求項 3】 室温における圧電  $d_{31}$  定数が、同一組成を有する無配向焼結体の 1.1 倍以上である請求項 1 又は 2 に記載の結晶配向セラミックス。

【請求項 4】 室温における電気機械結合係数  $k_p$  が、同一組成を有する無配向焼結体の 1.1 倍以上である請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の結晶配向セラミックス。

【請求項 5】 室温における圧電  $g_{31}$  定数が、同一組成を有する無配向焼結体の 1.1 倍以上である請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の結晶配向セラミックス。

【請求項 6】 その発達面が請求項 1 に記載の等方性ペロブスカイト型化合物の特定の結晶面と格子整合性を有する第 1 異方形状粉末と、該第 1 異方形状粉末と反応して、少なくとも前記等方性ペロブスカイト型化合物を生成する第 1 反応原料とを混合する混合工程と、

該混合工程で得られた混合物を前記第 1 異方形状粉末が配向するように成形する成形工程と、

該成形工程で得られた成形体を加熱し、前記第 1 異方形状粉末と前記第 1 反応原料とを反応させる熱処理工程とを備えた結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項 7】 前記第 1 異方形状粉末は、擬立方  $\{100\}$  面を発達面とす

る一般式:

$$\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}\{Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w\}O_3$$

(但し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $w$ がそれぞれ  $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq w \leq 1$ )

で表される板状粉末である請求項 6 に記載の結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の結晶配向セラミックスよりなる圧電材料を含有することを特徴とする圧電素子。

【請求項 9】 請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の結晶配向セラミックスよりなる誘電材料を含有することを特徴とする誘電素子。

【請求項 10】 請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の結晶配向セラミックスよりなる熱電変換材料を含有することを特徴とする熱電変換素子。

【請求項 11】 請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の結晶配向セラミックスよりなるイオン伝導材料を含有することを特徴とするイオン伝導素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、結晶配向セラミックス及びその製造方法に関し、更に詳しくは、加速度センサ、焦電センサ、超音波センサ、電界センサ、温度センサ、ガスセンサ、ノッキングセンサ、ヨーレートセンサ、エアバックセンサ、圧電ジャイロセンサ等の各種センサ、圧電トランス等のエネルギー変換素子、圧電アクチュエータ、超音波モータ、レゾネータ等の低損失アクチュエータ又は低損失レゾネータ、キャパシタ、バイモルフ圧電素子、振動ピックアップ、圧電マイクロホン、圧電点火素子、ソナー、圧電ブザー、圧電スピーカ、発振子、フィルタ等に用いられる圧電材料、あるいは、コンデンサ並びに積層コンデンサ等に用いられる誘電材料、熱電変換材料、イオン伝導材料等として好適な結晶配向セラミックス及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

圧電材料は、圧電効果を有する材料であり、その形態は、単結晶、セラミック

ス、薄膜、高分子及びコンポジット（複合材）に分類される。これらの圧電材料の中で、特に、圧電セラミックスは、高性能で、形状の自由度が大きく、材料設計が比較的容易なため、広くエレクトロニクスやメカトロニクスの分野で応用されているものである。

#### 【0003】

圧電セラミックスは、強誘電体セラミックスに電界を印加し、強誘電体の分極の方向を一定の方向にそろえる、いわゆる分極処理を施したものである。圧電セラミックスにおいて、分極処理により自発分極を一定方向にそろえるためには、自発分極の方向が三次元的に取りうる等方性ペロブスカイト型の結晶構造が有利である。そのため、実用化されている圧電セラミックスの大部分は、等方性ペロブスカイト型強誘電体セラミックスである。

#### 【0004】

等方性ペロブスカイト型強誘電体セラミックスとしては、例えば、 $Pb(Zr \cdot Ti)O_3$ （以下、これを「PZT」という。）、PZTに対して鉛系複合ペロブスカイトを第三成分として添加したPZT3成分系、 $BaTiO_3$ 、 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ （以下、これを「BNT」という。）などが知られている。

#### 【0005】

これらの中で、PZTに代表される鉛系の圧電セラミックスは、他の圧電セラミックスに比較して高い圧電特性を有しており、現在実用化されている圧電セラミックスの大部分を占めている。しかしながら、蒸気圧の高い酸化鉛（ $PbO$ ）を含んでいるために、環境に対する負荷が大きいという問題がある。そのため、低鉛あるいは無鉛でPZTと同等の圧電特性を有する圧電セラミックスが求められている。

#### 【0006】

一方、 $BaTiO_3$ セラミックスは、鉛を含まない圧電材料の中では比較的高い圧電特性を有しており、ソナーなどに利用されている。また、 $BaTiO_3$ と他の非鉛系ペロブスカイト化合物（例えば、BNTなど）との固溶体の中にも、比較的高い圧電特性を示すものが知られている。しかしながら、これらの無鉛圧

電セラミックスは、PZTに比して、圧電特性が低いという問題がある。

【0007】

そこで、この問題を解決するために、従来から種々の提案がなされている。例えば、特許文献1には、 $(1-x)\text{BNT}-\text{BaTiO}_3$  (但し、 $x=0.06\sim 0.12$ ) の基本組成を有し、かつ、0.5～1.5重量%の希土類元素の酸化物 (例えば、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  等) を含有する圧電セラミックス材料が開示されている。

【0008】

また、特許文献2には、一般式： $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$  (但し、 $0.2 < x \leq 0.3$ ) で表される圧電磁器組成物、及び、これに2wt%以下の添加物 (例えば、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等) を含有させた圧電磁器組成物が開示されている。

【0009】

また、特許文献3には、一般式： $x\text{NaNbO}_3-y\text{BaNb}_2\text{O}_6-z\text{BiNb}_3\text{O}_9$  (但し、 $x+y+z=1$ 、 $(x, y, z)$  は、3成分組成図上における所定の領域内にある。) で表されるタングステンブロンズ型の複合酸化物を主成分とし、かつ、全重量中Biを金属換算で3～6重量%の割合で含有する圧電磁器組成物が開示されている。

【0010】

また、特許文献4には、一般式： $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$  (但し、 $x=0\sim 0.8$ ) で表される固溶体に、Cu、Li、Taより選択される1種又は2種以上の元素を含む化合物を添加したアルカリ金属含有ニオブ酸物系圧電磁器組成物が本願出願人により開示されている。

【0011】

また、特許文献5には、組成式： $(1-x)\text{NaNbO}_3+x\text{MnTiO}_3$  (但し、 $0.014 \leq x \leq 0.08$ ) で表される圧電磁器、並びに、この組成式で表される化合物に対し、さらに副成分として $\text{KNbO}_3$  又は $\text{NaNbO}_3$  を0.5～10モル%含有させた圧電磁器が開示されている。

【0012】

また、特許文献6には、 $\text{Na}_x\text{NbO}_3$  ( $0.95 \leq x \leq 1$ ) で表される主成分と、組成式が  $\text{A}_y\text{BO}_f$  (Aは、K、Na及びLiの内の少なくとも1種とBi、Bは、Li、Ti、Nb、Ta及びSbの内の少なくとも1種、 $0.2 \leq y \leq 1.5$ 、fは任意) で表される副成分とを含み、副成分の含有量は、8モル%以下であり、さらに、原子番号21のScから原子番号30のZnまでの第1遷移金属元素の少なくとも1種を酸化物換算で0.01~3重量%含有させた圧電磁器組成物が開示されている。

#### 【0013】

また、特許文献7には、層状ペロブスカイト型化合物の一種である  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  からなり、c軸が一方向に配向し、かつc軸の配向方向と直交する方向に分極された圧電体セラミックスが開示されている。同文献には、出発原料を含むグリーンシートの表面に平行に並んだ線状の電極を形成し、電極が積層方向に沿って互いに重なるようにグリーンシートを積層し、グリーンシートの積層方向に圧力を加えながら焼成し、さらにシート面上において対向する電極間に直流電界を印加することにより、シートの面内方向において、互いに逆方向に分極した圧電体セラミックスが得られる点が記載されている。

#### 【0014】

また、特許文献8には、層状ペロブスカイト型化合物の1種である  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  からなり、c軸が一方向に配向し、c軸の配向方向と直交する方向に分極され、さらにc軸の配向方向及び分極方向に平行な面上に部分電極が形成された圧電素子が開示されている。同文献には、原料粉末を仮焼、粗粉碎及び成形することにより得られる円柱状の前処理試料を600℃で熱処理し、熱処理された前処理試料を厚み方向に一軸加圧を行いながら焼成し、焼成試料から加圧方向が幅方向となるように矩形試料を切り出し、矩形試料を長手方向に分極することにより、c軸の配向方向と直交する方向に分極した圧電セラミックスが得られる点が記載されている。

#### 【0015】

また、特許文献9には、一般式が  $\text{ABO}_3$  (但し、Aは、2価の金属元素、Bは、4価の金属元素) で表される結晶配向ペロブスカイト型化合物が開示されて



いる。同文献には、 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  板状粉末、 $\text{BaTiO}_3$  粉末及び  $\text{BaCO}_3$  粉末を含む原料をシート状に成形し、これを積層圧着し、さらにこの積層体を所定温度で焼成することにより、(111) 面配向したチタン酸バリウム焼結体が得られる点が記載されている。

#### 【0016】

さらに、特許文献10には、菱面体晶を端相として含むペロブスカイト型セラミックス（例えば、 $\text{BNT}$  に対して  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{NaNbO}_3$  等を固溶させたペロブスカイト型セラミックス）からなり、かつ擬立方 {100} 面のロットゲーリング法による配向度が30%以上である圧電セラミックスが本願出願人により開示されている。

#### 【0017】

また、同文献には、板状形状を有し、かつ、層状ペロブスカイト型化合物からなるホスト材料A ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) と、等方性ペロブスカイト型構造を有するゲスト材料B又はゲスト材料Bを生成可能な原料Q ( $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$  の等軸形状粉末) と、ホスト材料Aを等方性ペロブスカイト型化合物に転換するためのゲスト材料C ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  粉末及び  $\text{TiO}_2$  粉末) とを混合し、ホスト材料Aが配向するようにこれらを成形し、次いで加熱焼結する圧電セラミックスの製造方法が開示されている。

#### 【0018】

##### 【特許文献1】

特開平11-180769号公報

##### 【特許文献2】

特開2000-272962号公報

##### 【特許文献3】

特開2000-281443号公報

##### 【特許文献4】

特開2000-313664号公報

##### 【特許文献5】

特開 2002-137966 号公報

【特許文献 6】

特開 2001-240471 号公報

【特許文献 7】

特開 2001-291908 号公報

【特許文献 8】

特開 2001-039766 号公報

【特許文献 9】

特開 2002-193663 号公報

【特許文献 10】

特開平 11-60333 号公報

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

$\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{BNT}$ 、 $\text{K}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) 等の等方性ペロブスカイト化合物からなる非鉛系の強誘電体の圧電、焦電、誘電、熱電、電子導電、イオン導電等の特性（以下、これらを「圧電特性等」という。）は、一般に、 $\text{PZT}$ に代表される鉛系の強誘電体に比べて劣っている。一方、特許文献 1～6 に記載されるように、非鉛系の強誘電体に対して各種の添加物を加えると、焼結性や圧電特性等が向上することが知られている。

【0020】

しかしながら、等方性ペロブスカイト型化合物を通常のセラミックス製造プロセス、すなわち、成分元素を含む単純化合物を出発原料に用いて、仮焼、成形及び焼結を行う製造プロセスにより製造すると、得られる焼結体は、各結晶粒がランダムに配向したものとなる。そのため、本質的には高い圧電特性等を有している組成であっても、得られる焼結体の圧電特性等は不十分である。

【0021】

これに対し、等方性ペロブスカイト型化合物の圧電特性等は、一般に、結晶軸の方向によって異なることが知られている。そのため、圧電特性等の高い結晶軸を一定の方向に配向させることができれば、圧電特性等の異方性を最大限に利用

することができ、圧電セラミックスの高特性化が期待できる。実際に、非鉛系強誘電体材料からなる単結晶の中には、優れた圧電特性等を示すものがあることが知られている。

#### 【0022】

しかしながら、単結晶は、製造コストが高いという問題がある。また、複雑な組成を有する固溶体の単結晶は、製造時に組成のずれを引き起こしやすく、実用材料としては不適當である。さらに、単結晶は、破壊靱性が劣るため、高応力下での使用は困難であり、応用範囲が限られるという問題がある。

#### 【0023】

また、特許文献7、8に記載されるように、焼結時に一軸加圧すれば、特定の結晶面を配向させることも可能である。しかしながら、この方法は、層状ペロブスカイト型化合物のように、本質的に異方性の大きな結晶系及び結晶面に対してのみ適用でき、等方性ペロブスカイト型化合物のような異方性の小さい結晶系及び結晶面に対しては適用できないという問題がある。

#### 【0024】

一方、特許文献9、10に記載されるように、所定の組成を有する板状粉末を反応性テンプレートとして用いて特定の結晶面を配向させる方法によれば、異方性の小さい結晶系及び結晶面であっても、特定の結晶面が高い配向度で配向した結晶配向セラミックスを容易かつ安価に製造することができる。

#### 【0025】

しかしながら、 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 、 $Bi_4Ti_4O_{12}$ 等からなる板状粉末を反応性テンプレートとして用いる方法では、得られた結晶配向セラミックス中に板状粉末に含まれるAサイト元素(Ba又はBi)及びBサイト元素(Ti)が必ず残留する。そのため、この方法を、非鉛系の中でも相対的に高い圧電特性を示す等方性ペロブスカイト型ニオブ酸カリウムナトリウム( $K_{1-y}Na_yNbO_3$ )又はその固溶体に適用した場合には、最も望ましい組成を実現できない場合があり、不可避免的に含まれるAサイト元素及び／又はBサイト元素によって圧電特性等が害されるおそれがある。

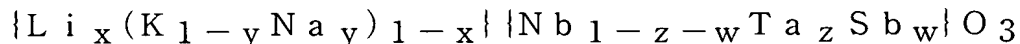
#### 【0026】

本発明が解決しようとする課題は、等方性ペロブスカイト型ニオブ酸カリウムナトリウムを基本組成とし、かつ優れた圧電特性等を示す結晶配向セラミックス及びその製造方法を提供することにある。また、本発明が解決しようとする他の課題は、等方性ペロブスカイト型ニオブ酸カリウムナトリウムを基本組成とし、かつ特定の結晶面が高い配向度で配向した結晶配向セラミックス及びその製造方法を提供することにある。

### 【0027】

#### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明に係る結晶配向セラミックスは、一般式： $ABO_3$ において、Aサイト元素がK、Na及び／又はLiであり、Bサイト元素がNb、Sb及び／又はTaである



(但し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $w$ がそれぞれ  $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 、 $x + z + w > 0$ )

で表される等方性ペロブスカイト型化合物の多結晶体からなり、かつ該多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向していることを要旨とする。

### 【0028】

等方性ペロブスカイト型ニオブ酸カリウムナトリウムにおいて、Aサイト元素の一部を所定量のLiで置換し、並びに／又は、Bサイト元素の一部を所定量のTa及び／若しくはSbで置換すると、これらを含まない組成に比べて圧電特性が向上する。また、特定の結晶面を配向させると、同一組成を有する無配向焼結体に比べて、圧電 $d_{31}$ 定数、圧電 $g_{31}$ 定数及び電気機械結合係数 $k_p$ が向上する。

### 【0029】

また、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法は、その発達面が請求項1に記載の等方性ペロブスカイト型化合物の特定の結晶面と格子整合性を有する第1異形状粉末と、該第1異形状粉末と反応して、少なくとも前記等方性ペロブスカイト型化合物を生成する第1反応原料とを混合する混合工程と、該混合工程で得られた混合物を前記第1異形状粉末が配向するように成形する成形工

程と、該成形工程で得られた成形体を加熱し、前記第1異方形状粉末と前記第1反応原料とを反応させる熱処理工程とを備えていることを要旨とする。

### 【0030】

所定の条件を満たす第1異方形状粉末と、所定の組成を有する第1反応原料とを反応させると、第1異方形状粉末の配向方位を継承した請求項1に記載の等方性ペロブスカイト型化合物からなる異方形状結晶が生成する。そのため、第1異方形状粉末を成形体中に配向させ、成形体を所定の温度に加熱すれば、請求項1に記載の等方性ペロブスカイト型化合物からなり、かつ、特定の結晶面を発達面とする結晶粒が特定の方向に配向した結晶配向セラミックスが得られる。

### 【0031】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。本発明に係る結晶配向セラミックスは、次の化1の式に示す一般式で表される等方性ペロブスカイト型化合物の多結晶体からなり、かつ該多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向していることを特徴とする。

### 【0032】

#### 【化1】

$$\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}\{Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w\}O_3$$

(但し、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 、 $x + z + w > 0$ )

### 【0033】

本発明に係る結晶配向セラミックスは、等方性ペロブスカイト型化合物の一種であるニオブ酸カリウムナトリウム ( $K_{1-y}Na_yNbO_3$ ) を基本組成とし、Aサイト元素 (K、Na) の一部が所定量の Li で置換され、並びに／又は、Bサイト元素 (Nb) の一部が所定量の Ta 及び／若しくは Sb で置換されたものからなる。化1の式において、「 $x + z + w > 0$ 」は、置換元素として、Li、Ta 及び Sb の内の少なくとも1つが含まれていればよいことを示す。

### 【0034】

また、化1の式において、「y」は、結晶配向セラミックスに含まれる K と N

a の比を表す。本発明に係る結晶配向セラミックスは、A サイト元素として、K 又は Na の少なくとも一方が含まれていればよい。すなわち、K と Na の比 y は、特に限定されるものではなく、0 以上 1 以下の任意の値を取ることができる。高い圧電特性等を得るためには、y の値は、好ましくは、0.05 以上 0.75 以下、さらに好ましくは、0.20 以上 0.70 以下、さらに好ましくは、0.35 以上 0.65 以下、さらに好ましくは、0.40 以上 0.60 以下、さらに好ましくは、0.42 以上 0.60 以下である。

#### 【0035】

「x」は、A サイト元素である K 及び／又は Na を置換する Li の置換量を表す。K 及び／又は Na の一部を Li で置換すると、圧電特性等の向上、キュリー温度の上昇、及び／又は緻密化の促進という効果が得られる。x の値は、具体的には、0 以上 0.2 以下が好ましい。x の値が 0.2 を越えると、圧電特性（圧電  $d_{31}$  定数、電気機械結合係数  $k_p$ 、圧電  $g_{31}$  定数等）が低下するので好ましくない。x の値は、好ましくは、0 以上 0.15 以下であり、さらに好ましくは、0 以上 0.10 以下である。

#### 【0036】

「z」は、B サイト元素である Nb を置換する Ta の置換量を表す。Nb の一部を Ta で置換すると、圧電特性等の向上という効果が得られる。z の値は、具体的には、0 以上 0.4 以下が好ましい。z の値が 0.4 を越えると、キュリー温度が低下し、家電や自動車用の圧電材料としての利用が困難になるので好ましくない。z の値は、好ましくは、0 以上 0.35 以下であり、さらに好ましくは、0 以上 0.30 以下である。

#### 【0037】

さらに、「w」は、B サイト元素である Nb を置換する Sb の置換量を表す。Nb の一部を Sb で置換すると、圧電特性等の向上という効果が得られる。w の値は、具体的には、0 以上 0.2 以下が好ましい。w の値が 0.2 を越えると、圧電特性、及び／又はキュリー温度が低下するので好ましくない。w の値は、好ましくは、0 以上 0.15 以下であり、さらに好ましくは、0 以上 0.10 以下である。

## 【0038】

なお、本発明に係る結晶配向セラミックスは、化1の式に示す一般式で表される等方性ペロブスカイト型化合物（以下、これを「第1のKNN系化合物」という。）のみからなることが望ましいが、等方性ペロブスカイト型の結晶構造を維持でき、かつ、焼結特性、圧電特性等の諸特性に悪影響を及ぼさないものである限り、他の元素又は他の相が含まれていても良い。

## 【0039】

このような「他の元素」としては、具体的には、第1のKNN系化合物のAサイト元素を置換する他の1価の陽イオン元素（例えば、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 等）、第1のKNN系化合物のBサイト元素を置換する他の5価の陽イオン元素（例えば、 $\text{V}^{5+}$ 、 $\text{Re}^{5+}$ 等）等が一例として挙げられる。

## 【0040】

また、Aサイト元素及びBサイト元素を置換する「他の元素」は、これらの価数の和が6価になる組み合わせであっても良い。具体的には、 $\text{Ba}^{2+}$ と $\text{Ti}^{4+}$ の組み合わせ、 $\text{Sr}^{2+}$ と $\text{Ti}^{4+}$ の組み合わせ、 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Ti}^{4+}$ の組み合わせ等が一例として挙げられる。また、Bサイト元素を置換する「他の元素」として、6価の金属元素（例えば、 $\text{W}^{6+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ 等）のみが含まれていても良い。この場合、陽イオン元素全体の価数が6価となるように、Aサイトには欠陥が形成されることになる。

## 【0041】

また、「他の相」としては、具体的には、後述する製造方法や使用する出発原料に起因する添加物、焼結助剤、副生成物、不純物等（例えば、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 等）が一例として挙げられる。圧電特性等に悪影響を及ぼすおそれのある他の元素又は他の相の含有量は、少ないほど良い。

## 【0042】

「特定の結晶面が配向している」とは、第1のKNN系化合物の特定の結晶面が互いに平行になるように、各結晶粒が配列していること（以下、このような状態を「面配向」という。）、又は、特定の結晶面が成形体を貫通する1つの軸に対して平行になるように、各結晶粒が配列していること（以下、このような状態

を「軸配向」という。)の双方を意味する。

#### 【0043】

配向している結晶面の種類は、特に限定されるものではなく、第1のKNN系化合物の自発分極の方向、結晶配向セラミックスの用途、要求特性等に応じて、選択される。すなわち、配向している結晶面は、擬立方  $\{100\}$  面、擬立方  $\{110\}$  面、擬立方  $\{111\}$  面等、目的に合わせて選択される。

#### 【0044】

なお、「擬立方  $\{HKL\}$ 」とは、一般に、等方性ペロブスカイト型化合物は、正方晶、斜方晶、三方晶など、立方晶からわずかに歪んだ構造を取るが、その歪は僅かであるので、立方晶とみなしてミラー指数表示することを意味する。

#### 【0045】

また、特定の結晶面が面配向している場合において、面配向の程度は、次の数1の式で表されるロットゲーリング (Lotgering) 法による平均配向度  $F(HKL)$  で表すことができる。

#### 【0046】

##### 【数1】

$$F(HKL) = \frac{\frac{\sum' I(HKL)}{\sum I(hkl)} - \frac{\sum' I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}}{1 - \frac{\sum' I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}} \times 100 (\%)$$

#### 【0047】

なお、数1の式において、 $\sum I(hkl)$  は、結晶配向セラミックスについて測定されたすべての結晶面  $(hkl)$  のX線回折強度の総和であり、 $\sum I_0(hkl)$  は、結晶配向セラミックスと同一組成を有する無配向セラミックスについて測定されたすべての結晶面  $(hkl)$  のX線回折強度の総和である。また、 $\sum' I(HKL)$  は、結晶配向セラミックスについて測定された結晶学的に等価な特定の結晶面  $(HKL)$  のX線回折強度の総和であり、 $\sum' I_0(HKL)$  は、結晶配



向セラミックスと同一組成を有する無配向セラミックスについて測定された結晶学的に等価な特定の結晶面（HKL）のX線回折強度の総和である。

#### 【0048】

従って、多結晶体を構成する各結晶粒が無配向である場合には、平均配向度F（HKL）は0%となる。また、多結晶体を構成するすべての結晶粒の（HKL）面が測定面に対して平行に配向している場合には、平均配向度F（HKL）は100%となる。

#### 【0049】

一般に、配向している結晶粒の割合が多くなる程、高い特性が得られる。例えば、特定の結晶面を面配向させる場合において、高い圧電特性等を得るためには、次の数1の式で表されるロットゲーリング（Lotgering）法による平均配向度F（HKL）は、30%以上が好ましく、さらに好ましくは、50%以上である。また、配向させる特定の結晶面は、分極軸に垂直な面が好ましい。例えば、該ペロブスカイト型化合物の結晶系が正方晶の場合において、配向させる特定の結晶面は、 $\{100\}$ 面が好ましい。

#### 【0050】

なお、特定の結晶面を軸配向させる場合には、その配向の程度は、面配向と同様の配向度（数1の式）では定義できない。しかしながら、配向軸に垂直な面に対してX線回折を行った場合の（HKL）回折に関するLotgering法による平均配向度（以下、これを「軸配向度」という。）を用いて、軸配向の程度を表すことができる。また、特定の結晶面がほぼ完全に軸配向している成形体の軸配向度は、特定の結晶面がほぼ完全に面配向している成形体について測定された軸配向度と同程度になる。

#### 【0051】

本発明に係る結晶配向セラミックスは、第1のKNN系化合物を主相とする多結晶体からなるので、非鉛系の圧電セラミックスの中でも高い圧電特性等を示す。また、本発明に係る結晶配向セラミックスは、多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が一方向に配向しているので、同一組成を有する無配向焼結体に比して、高い圧電特性等を示す。

## 【0052】

具体的には、その主相をなす第1のKNN系化合物の組成、配向度、製造条件等を最適化することによって、室温における圧電 $d_{31}$ 定数が同一組成を有する無配向焼結体の少なくとも1.1倍以上である結晶配向セラミックスが得られる。また、これらの条件を最適化すれば、室温における圧電 $d_{31}$ 定数が同一組成を有する無配向焼結体の1.2倍以上、さらに最適化すれば1.3倍以上である結晶配向セラミックスも得られる。

## 【0053】

同様に、その主相をなす第1のKNN系化合物の組成、配向度、製造条件等を最適化することによって、室温における電気機械結合係数 $k_p$ が同一組成を有する無配向焼結体の少なくとも1.1倍以上である結晶配向セラミックスが得られる。また、これらの条件を最適化すれば、室温における電気機械結合係数 $k_p$ が同一組成を有する無配向焼結体の1.2倍以上、さらに最適化すれば1.3倍以上である結晶配向セラミックスも得られる。

## 【0054】

さらに、その主相をなす第1のKNN系化合物の組成、配向度、製造条件等を最適化することによって、室温における圧電 $g_{31}$ 定数が同一組成を有する無配向焼結体の少なくとも1.1倍以上である結晶配向セラミックスが得られる。また、これらの条件を最適化すれば、室温における圧電 $g_{31}$ 定数が同一組成を有する無配向焼結体の1.2倍以上、さらに最適化すれば1.4倍以上である結晶配向セラミックスも得られる。

## 【0055】

次に、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造に用いられる第1異方形状粉末について説明する。第1のKNN系化合物のような複雑な組成を有するセラミックスは、通常、成分元素を含む単純化合物を化学量論比になるように混合し、この混合物を成形・仮焼した後に解砕し、次いで解砕粉を再成形・焼結する方法によって製造される。しかしながら、このような方法では、各結晶粒の特定の結晶面が特定の方向に配向した配向焼結体を得るのは極めて困難である。

## 【0056】

本発明は、この問題を解決するために、特定の条件を満たす第1異方形状粉末を成形体中に配向させ、この第1異方形状粉末をテンプレート又は反応性テンプレートとして用いて第1のKNN系化合物の合成及びその焼結を行わせ、これによって多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面を一方向に配向させた点に特徴がある。本発明において、第1異方形状粉末には、以下の条件を満たすものが用いられる。

#### 【0057】

第1に、第1異方形状粉末には、成形時に一定の方向に配向させることが容易な形状を有しているものが用いられる。そのためには、第1異方形状粉末の平均アスペクト比（＝第1異方形状粉末の最大寸法／最小寸法の平均値）は、3以上であることが望ましい。平均アスペクト比が3未満であると、成形時に第1異方形状粉末を一方向に配向させるのが困難となるので好ましくない。高い配向度の結晶配向セラミックスを得るためには、第1異方形状粉末の平均アスペクト比は、5以上が好ましく、さらに好ましくは、10以上である。

#### 【0058】

一般に、第1異方形状粉末の平均アスペクト比が大きくなるほど、成形時における第1異方形状粉末の配向が容易化される傾向がある。但し、平均アスペクト比が過大になると、後述する混合工程において第1異方形状粉末が破碎され、第1異方形状粉末が配向した成形体を得られない場合がある。従って、第1異方形状粉末の平均アスペクト比は、100以下が好ましい。

#### 【0059】

また、第1異方形状粉末の平均粒径（長手方向の寸法の平均値）は、 $0.05\mu\text{m}$ 以上が好ましい。第1異方形状粉末の平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ 未満であると、成形時に作用する剪断応力によって第1異方形状粉末を一定の方向に配向させるのが困難になる。また、界面エネルギーの利得が小さくなるので、結晶配向セラミックスを作製する際の反応性テンプレートとして用いた時に、テンプレート粒子へのエピタキシャル成長が生じにくくなる。

#### 【0060】

一方、第1異方形状粉末の平均粒径は、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましい。第1異方形

状粉末の平均粒径が  $20\ \mu\text{m}$  を越えると、焼結性が低下し、焼結体密度の高い結晶配向セラミックスが得られない。第1異方形状粉末の平均粒径は、さらに好ましくは、 $0.1\ \mu\text{m}$  以上  $10\ \mu\text{m}$  以下である。

#### 【0061】

第2に、第1異方形状粉末には、その発達面（最も広い面積を占める面）が第1のKNN系化合物の特定の結晶面と格子整合性を有するものが用いられる。所定の形状を有する異方形状粉末であっても、その発達面が第1のKNN系化合物の特定の結晶面と格子整合性を有していない場合には、本発明に係る結晶配向セラミックスを製造するための反応性テンプレートとして機能しない場合があるので好ましくない。

#### 【0062】

格子整合性の良否は、第1異方形状粉末の発達面の格子寸法と、第1のKNN系化合物の特定の結晶面の格子寸法との差の絶対値を、第1異方形状粉末の発達面の格子寸法で割った値（以下、この値を「格子整合率」という。）で表すことができる。この格子整合率は、格子を取る方向によって若干異なる場合がある。一般に、平均格子整合率（各方向について算出された格子整合率の平均値）が小さくなるほど、その第1異方形状粉末は、良好なテンプレートとして機能することを示す。高配向度の結晶配向セラミックスを得るためには、第1異方形状粉末の平均格子整合率は、20%以下が好ましく、さらに好ましくは、10%以下である。

#### 【0063】

第3に、第1異方形状粉末は、必ずしも第1のKNN系化合物と同一組成を有するものである必要はなく、後述する第1反応原料と反応して、目的とする組成を有する第1のKNN系化合物を生成するものであっても良い。従って、第1異方形状粉末は、作製しようとする第1のKNN系化合物に含まれる陽イオン元素の内のいずれか1種以上の元素を含む化合物あるいは固溶体の中から選ばれることになる。

#### 【0064】

なお、「異方形状」とは、幅方向又は厚さ方向の寸法に比して、長手方向の寸

法が大きいことをいう。具体的には、板状、柱状、鱗片状等が好適な一例として挙げられる。また、発達面を構成する結晶面の種類は、特に限定されるものではなく、種々の結晶面の中から目的に応じて選択される。

### 【0065】

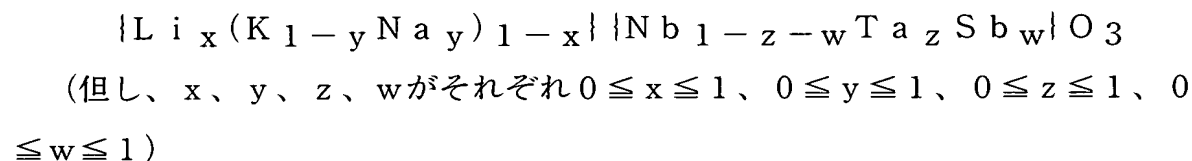
以上のような条件を満たす第1異方形状粉末であれば、いずれも本発明に係る結晶配向セラミックスを製造するためのテンプレート又は反応性テンプレートとして機能する。このような条件を満たす材料としては、具体的には、以下のようなものがある。

### 【0066】

第1異方形状粉末の材料として好適な第1の具体例は、等方性ペロブスカイト型化合物の一種である  $\text{NaNbO}_3$ （以下、これを「NN」という。）、 $\text{KNbO}_3$ （以下、これを「KN」という。）、若しくは  $\text{K}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3$ 、又はこれらに所定量の  $\text{Li}$ 、 $\text{Ta}$  及び／若しくは  $\text{Sb}$  が置換・固溶したものであって、次の化2の式に示す一般式で表されるもの（以下、これらを総称して「第2のKNN系化合物」という。）である。

### 【0067】

#### 【化2】



### 【0068】

第2のKNN系化合物は、当然に第1のKNN系化合物と良好な格子整合性を有している。そのため、第2のKNN系化合物からなり、かつ特定の結晶面を発達面とする第1異方形状粉末（以下、これを特に「異方形状粉末A」という。）は、本発明に係る結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして機能する。また、異方形状粉末Aは、実質的に第1のKNN系化合物に含まれる陽イオン元素から構成されているので、不純物元素の極めて少ない結晶配向セラミックスを製造することができる。これらの中でも、擬立方  $\{100\}$  面を発達面とする第2のKNN系化合物からなる板状粉末は、本発明に係る結晶配向

セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして好適であり、擬立方  $\{100\}$  面を発達面とする NN 若しくは KN 板状粉末は、特に好適である。

### 【0069】

第 1 異形状粉末の材料として好適な第 2 の具体例は、層状ペロブスカイト型化合物からなり、かつ表面エネルギーの小さい結晶面が第 1 の KNN 系化合物の特定の結晶面と格子整合性を有しているものである。層状ペロブスカイト型化合物は、結晶格子の異方性が大きいので、表面エネルギーの小さい結晶面を発達面とする異形状粉末（以下、これを特に「第 2 異形状粉末」という。）を比較的容易に合成することができる。

### 【0070】

第 2 異形状粉末の材料として好適な層状ペロブスカイト型化合物の第 1 の具体例は、次の化 3 の式に示す一般式で表されるビスマス層状ペロブスカイト型化合物である。

### 【0071】

#### 【化 3】



（但し、 $m$  は 2 以上の整数、AM は Li、K 及び Na から選ばれる少なくとも 1 つのアルカリ金属元素）

### 【0072】

化 3 の式で表される化合物は、 $\{001\}$  面の表面エネルギーが他の結晶面の表面エネルギーより小さいので、 $\{001\}$  面を発達面とする第 2 異形状粉末を容易に合成できる。ここで、 $\{001\}$  面とは、化 3 の式で表されるビスマス層状ペロブスカイト型化合物の  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  層に平行な面である。しかも、化 3 の式で表される化合物の  $\{001\}$  面は、第 1 の KNN 系化合物の擬立方  $\{100\}$  面との間に極めて良好な格子整合性がある。

### 【0073】

そのため、化 3 の式で表される化合物からなり、かつ  $\{001\}$  面を発達面とする第 2 異形状粉末は、擬立方  $\{100\}$  面を発達面とする結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして好適である。また、化 2 の式で

表される化合物を用いると、後述する第1反応原料の組成を最適化することによって、Aサイト元素として実質的にBiを含まない第1のKNN系化合物を主相とする結晶配向セラミックスであっても製造することができる。

#### 【0074】

第2異方形状粉末の材料として好適な層状ペロブスカイト型化合物の第2の具体例は、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ である。 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の $\{010\}$ 面は、その表面エネルギーが他の結晶面の表面エネルギーより小さく、しかも、第1のKNN系化合物の擬立方 $\{110\}$ 面との間に極めて良好な格子整合性がある。そのため、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ からなり、かつ、 $\{010\}$ 面を発達面とする異方形状粉末は、 $\{110\}$ 面を発達面とする結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして好適である。

#### 【0075】

第2異方形状粉末の材料として好適な層状ペロブスカイト型化合物の第3の具体例は、 $\text{Na}_{1.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{2.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 、 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 、 $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 、 $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ 等である。これらの化合物の $\{001\}$ 面は、第1のKNN系化合物の擬立方 $\{100\}$ 面と良好な格子整合性を有している。そのため、これらの化合物からなり、かつ $\{001\}$ 面を発達面とする異方形状粉末は、擬立方 $\{100\}$ 面を発達面とする結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして好適である。

#### 【0076】

第2異方形状粉末の材料として好適な層状ペロブスカイト型化合物の第4の具体例は、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 等である。これらの化合物の $\{010\}$ 面は、第1のKNN系化合物の擬立方 $\{110\}$ 面と良好な格子整合性を有している。そのため、これらの化合物からなり、かつ $\{010\}$ 面を発達面とする異方形状粉末は、擬立方 $\{110\}$ 面を発達面とする結晶配向セラミックス

を作製するための反応性テンプレートとして好適である

#### 【0077】

次に、第1異方形状粉末の製造方法について説明する。所定の組成、平均粒径及び／又はアスペクト比を備えた層状ペロブスカイト型化合物からなる第1異方形状粉末（すなわち、第2異方形状粉末）は、第2異方形状粉末の成分元素を含む酸化物、炭酸塩、硝酸塩等の原料（以下、これを「異方形状粉末生成原料」という。）を、液体又は加熱により液体となる物質と共に加熱することにより容易に製造することができる。

#### 【0078】

異方形状粉末生成原料を原子の拡散が容易な液相中で加熱すると、表面エネルギーの小さい面（例えば、化3の式で表される物質の場合は  $\{001\}$  面）が優先的に発達した第2異方形状粉末を容易に合成することができる。この場合、第2異方形状粉末の平均アスペクト比及び平均粒径は、合成条件を適宜選択することにより、制御することができる。

#### 【0079】

第2異方形状粉末の製造方法としては、具体的には、異方形状粉末生成原料に適当なフラックス（例えば、NaCl、KCl、NaClとKClの混合物、BaCl<sub>2</sub>、KF等）を加えて所定の温度で加熱する方法（フラックス法）、作製しようとする第2異方形状粉末と同一組成を有する不定形粉末をアルカリ水溶液と共にオートクレーブ中で加熱する方法（水熱合成法）等が好適な一例として挙げられる。

#### 【0080】

一方、第2のKNN系化合物は、結晶格子の異方性が極めて小さいので、第2のKNN系固溶体からなり、かつ特定の結晶面を発達面とする第1異方形状粉末（すなわち、異方形状粉末A）を直接、合成するのは困難である。しかしながら、異方形状粉末Aは、上述した第2異方形状粉末を反応性テンプレートとして用いて、これと所定の条件を満たす第2反応原料とを、フラックス中で加熱することにより製造することができる。

#### 【0081】



なお、第2異方形状粉末を反応性テンプレートとして用いて異方形状粉末Aを合成する場合、反応条件を最適化すれば、結晶構造の変化のみが起こり、粉末形状の変化はほとんど生じない。また、第2異方形状粉末の平均粒径及び／又はアスペクト比は、通常、反応前後においてそのまま維持されるが、反応条件を最適化すれば、得られる異方形状粉末Aの平均粒径及び／又はアスペクト比を増減させることもできる。

#### 【0082】

しかしながら、成形時に一方向に配向させることが容易な異方形状粉末Aを容易に合成するためには、その合成に使用する第2異方形状粉末もまた、成形時に一方向に配向させることが容易な形状を有していることが望ましい。

#### 【0083】

すなわち、第2異方形状粉末を反応性テンプレートとして用いて異方形状粉末Aを合成する場合においても、第2異方形状粉末の平均アスペクト比は、少なくとも3以上が好ましく、好ましくは5以上、さらに好ましくは10以上である。また、後工程における粉砕を抑制するためには、平均アスペクト比は、100以下が好ましい。さらに、第2異方形状粉末の平均粒径は、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0084】

「第2反応原料」とは、上述した第2異方形状粉末と反応して、少なくとも第2のKNN系化合物からなる異方形状粉末Aを生成するものをいう。この場合、第2反応原料は、第2異方形状粉末との反応によって、第2のKNN系化合物のみを生成するものであっても良く、あるいは、第2のKNN系化合物と余剰成分の双方を生成するものであっても良い。ここで、「余剰成分」とは、目的とする第2のKNN系化合物以外の物質をいう。また、第2異方形状粉末と第2反応原料によって余剰成分が生成する場合、余剰成分は、熱的又は化学的に除去が容易なものからなることが望ましい。

#### 【0085】

第2反応原料の形態は、特に限定されるものではなく、酸化物粉末、複合酸化物粉末、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩等の塩、アルコキシド等を用いることがで

きる。また、第2反応原料の組成は、作製しようとする第2のKNN系化合物の組成、及び、第2異方形状粉末の組成によって決まる。

#### 【0086】

例えば、化3の式で表されるビスマス層状ペロブスカイト型化合物の1種である $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ （以下、これを「BINN2」という。）からなる第2異方形状粉末を用いて、第2のKNN系化合物の一種であるNNからなる異方形状粉末Aを合成する場合、第2反応原料として、Naを含む化合物（酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等）を用いればよい。この場合、1モルのBINN2に対して、Na原子1.5モルに相当するNa含有化合物を第2反応原料として添加すれば良い。

#### 【0087】

このような組成を有する第2異方形状粉末及び第2反応原料に対して、適当なフラックス（例えば、NaCl、KCl、NaClとKClの混合物、 $\text{BaCl}_2$ 、KF等）を1wt%～500wt%加えて、共晶点・融点に加熱すると、NNと、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を主成分とする余剰成分が生成する。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ は、融点が低く、酸にも弱いので、得られた反応物から湯洗等によりフラックスを取り除いた後、これを高温で加熱するか、あるいは、酸洗を行えば、 $\{100\}$ 面を発達面とするNNからなる異方形状粉末Aが得られる。

#### 【0088】

また、例えば、BINN2からなる第2異方形状粉末を用いて、第2のKNN系固溶体の一種である $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ （以下、これを「KNN」という。）からなる異方形状粉末Aを合成する場合、第2反応原料として、Naを含む化合物（酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等）及びKを含む化合物（酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等）、又は、Na及びKの双方を含む化合物を用いればよい。この場合、1モルのBINN2に対して、Na原子0.5モルに相当するNa含有化合物、及び、K原子1モルに相当するK含有化合物を第2反応原料として添加すれば良い。

#### 【0089】

このような組成を有する第2異方形状粉末及び第2反応原料に対して、適当な

フラックスを 1 wt % ~ 500 wt % 加えて、共晶点・融点に加熱すると、KNN と、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を主成分とする余剰成分が生成するので、得られた反応物からフラックス及び  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を除去すれば、 $\{100\}$  面を発達面とする KNN からなる異方形状粉末 A が得られる。

#### 【0090】

第 2 異方形状粉末と第 2 反応原料との反応によって、第 2 の KNN 系化合物のみを生成させる場合も同様であり、所定の組成を有する第 2 異方形状粉末と所定の組成を有する第 2 反応原料とを適当なフラックス中で加熱すればよい。これにより、フラックス中において、目的とする組成を有する第 2 の KNN 系化合物が生成する。また、得られた反応物からフラックスを取り除けば、第 2 の KNN 系化合物からなり、かつ特定の結晶面を発達面とする異方形状粉末 A が得られる。

#### 【0091】

第 2 の KNN 系化合物は、結晶格子の異方性が小さいので、直接、異方形状粉末 A を合成するのは困難である。また、任意の結晶面を発達面とする異方形状粉末 A を直接、合成することも困難である。

#### 【0092】

これに対し、層状ペロブスカイト型化合物は、結晶格子の異方性が大きいので、異方形状粉末を直接合成するのは容易である。また、層状ペロブスカイト型化合物からなる異方形状粉末の発達面は、第 2 の KNN 系化合物の特定の結晶面との間に格子整合性を有しているものが多い。さらに、第 2 の KNN 系化合物は、層状ペロブスカイト型化合物に比して熱力学的に安定である。

#### 【0093】

そのため、層状ペロブスカイト型化合物からなり、かつ、その発達面が第 2 の KNN 系化合物の特定の結晶面と格子整合性を有する第 2 異方形状粉末と第 2 反応原料とを、適当なフラックス中で反応させると、第 2 異方形状粉末が反応性テンプレートとして機能し、第 2 異方形状粉末の配向方位を承継した第 2 の KNN 系化合物からなる異方形状粉末 A を容易に合成することができる。

#### 【0094】

また、第 2 異方形状粉末及び第 2 反応原料の組成を最適化すると、第 2 異方形

状粉末に含まれていたAサイト元素（以下、これを「余剰Aサイト元素」という。）が余剰成分として排出され、かつ、余剰Aサイト元素を含まない第2のKNN系化合物からなる異方形状粉末Aが生成する。

#### 【0095】

特に、第2異方形状粉末が化3の式に示すビスマス層状ペロブスカイト型化合物からなる場合には、 $B_i$ が余剰Aサイト元素として排出され、 $B_i_2O_3$ を主成分とする余剰成分が生成する。そのため、この余剰成分を熱的又は化学的に除去すれば、実質的に $B_i$ を含まず、第2のKNN系化合物からなり、かつ、特定の結晶面を発達面とする異方形状粉末Aが得られる。

#### 【0096】

次に、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法について説明する。本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法は、混合工程と、成形工程と、熱処理工程とを備えている。

#### 【0097】

初めに、混合工程について説明する。混合工程は、第1異方形状粉末と第1反応原料とを混合する工程である。ここで、「第1異方形状粉末」とは、その発達面が第1のKNN系化合物の特定の結晶面と格子整合性を有するものをいう。第1異方形状粉末としては、具体的には、上述した異方形状粉末A、第2異方形状粉末等を用いることができる。

#### 【0098】

また、「第1反応原料」とは、第1異方形状粉末と反応して、少なくとも第1のKNN系化合物を生成するものをいう。この場合、第1反応原料は、第1異方形状粉末との反応によって、第1のKNN系化合物のみを生成するものであっても良く、あるいは、第1のKNN系化合物と余剰成分の双方を生成するものであっても良い。また、第1異方形状粉末と第1反応原料との反応によって余剰成分が生成する場合、余剰成分は、熱的又は化学的に除去が容易なものであることが望ましい。

#### 【0099】

第1反応原料の組成は、第1異方形状粉末の組成、及び、作製しようとする第

1のKNN系化合物の組成に応じて定まる。また、第1反応原料の形態は、特に限定されるものではなく、酸化物粉末、複合酸化物粉末、水酸化物粉末、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩等の塩、アルコキシド等を用いることができる。

#### 【0100】

例えば、第1異方形状粉末としてKNN組成又はNN組成を有する異方形状粉末Aを用いて、第1のKNN系化合物からなる結晶配向セラミックスを作製する場合には、第1反応原料として、Li、K、Na、Nb、Ta及びSbの少なくとも1つの元素を含む化合物の混合物を用い、異方形状粉末Aと第1反応原料から目的とする組成を有する第1のKNN系化合物が生成するように、これらを化学量論組成となるように配合すればよい。

#### 【0101】

また、例えば、第1異方形状粉末として、化3の式で表される組成を有する第2異方形状粉末を用いて、第1のKNN系化合物からなる結晶配向セラミックスを作製する場合には、第1反応原料として、Li、K、Na、Nb、Ta及びSbの少なくとも1つの元素を含む化合物の混合物を用い、第2異方形状粉末と第1反応原料から目的とする組成を有する第1のKNN系化合物及び $\text{Bi}_2\text{O}_3$ が生成するように、これらを化学量論組成となるように配合すればよい。他の組成を有する結晶配向セラミックスを作製する場合も同様である。

#### 【0102】

なお、混合工程においては、所定の比率で配合された第1異方形状粉末及び第1反応原料に対して、さらに、これらの反応によって得られる第1のKNN系化合物と同一組成を有する化合物からなる不定形の微粉（以下、これを「化合物微粉」という。）、及び／又は、焼結助剤（例えば、CuO等）を添加しても良い。第1異方形状粉末及び第1反応原料に対して、さらに化合物微粉や焼結助剤を添加すると、焼結体の緻密化がさらに容易化するという利点がある。

#### 【0103】

また、化合物微粉を配合する場合において、化合物微粉の配合比率が過大になると、必然的に原料全体に占める第1異方形状粉末の配合比率が小さくなり、特定の結晶面の配向度が低下するおそれがある。従って、化合物微粉の配合比率は

、要求される焼結体密度及び配向度に応じて、最適な配合比率を選択するのが好ましい。

#### 【0104】

第1異方形状粉末の配合比率は、第1異方形状粉末中の1つないし複数の成分元素により、 $ABO_3$ で表される第1のKNN系化合物のAサイトが占有される比率が、0.01～70at%となるようにすることが好ましく、より好ましくは、0.1～50at%である。また、さらに好ましくは、1～10at%である。

#### 【0105】

さらに、第1異方形状粉末及び第1反応原料、並びに、必要に応じて配合される化合物微粉及び焼結助剤の混合は、乾式で行っても良く、あるいは、水、アルコール等の適当な分散媒を加えて湿式で行っても良い。さらに、この時、必要に応じてバインダ及び／又は可塑剤を加えても良い。

#### 【0106】

次に、成形工程について説明する。成形工程は、混合工程で得られた混合物を第1異方形状粉末が配向するように成形する工程である。この場合、第1異方形状粉末が面配向するように成形しても良く、あるいは、第1異方形状粉末が軸配向するように成形しても良い。

#### 【0107】

成形方法については、第1異方形状粉末を配向させることが可能な方法であれば良く、特に限定されるものではない。第1異方形状粉末を面配向させる成形方法としては、具体的には、ドクターブレード法、プレス成形法、圧延法等が好適な一例として挙げられる。また、第1異方形状粉末を軸配向させる成形方法としては、具体的には、押出成形法、遠心成形法等が好適な一例として挙げられる。

#### 【0108】

また、第1異方形状粉末が面配向した成形体（以下、これを「面配向成形体」という。）の厚さを増したり、配向度を上げるために、面配向成形体に対し、さらに積層圧着、プレス、圧延などの処理（以下、これを「面配向処理」という。）を行っても良い。この場合、面配向成形体に対して、いずれか1種類の面配向

処理を行っても良く、あるいは、2種以上の面配向処理を行っても良い。また、面配向成形体に対して、1種類の面配向処理を複数回繰り返行っても良く、あるいは、2種以上の配向処理をそれぞれ複数回繰り返し行っても良い。

#### 【0109】

次に、熱処理工程について説明する。熱処理工程は、成形工程で得られた成形体を加熱し、第1異形状粉末と第1反応原料とを反応させる工程である。第1異形状粉末と第1反応原料とを含む成形体を所定の温度に加熱すると、これらの反応によって第1のKNN系化合物が生成し、これと同時に、生成した第1のKNN系化合物の焼結が進行する。また、第1異形状粉末及び／又は第1反応原料の組成によっては、余剰成分も同時に生成する。

#### 【0110】

加熱温度は、反応及び／又は焼結が効率よく進行し、かつ、目的とする組成を有する反応物が生成するように、使用する第1異形状粉末、第1反応原料、作製しようとする結晶配向セラミックスの組成等に応じて最適な温度を選択すればよい。

#### 【0111】

例えば、KNN組成を有する異形状粉末Aを用いて第1のKNN系化合物からなる結晶配向セラミックスを製造する場合、加熱は、一般に、900℃以上1300℃以下で行われる。最適な加熱温度は、第1のKNN系化合物の組成に応じて異なる。また、加熱は、大気中、酸素中、減圧下又は真空下のいずれの雰囲気下で行っても良い。さらに、加熱時間は、所定の焼結体密度が得られるように、加熱温度に応じて最適な時間を選択すればよい。

#### 【0112】

また、第1異形状粉末と第1反応原料との反応によって余剰成分が生成する場合、焼結体中に余剰成分を副相として残留させても良く、あるいは、焼結体から余剰成分を除去しても良い。余剰成分を除去する場合、その方法には、熱的に除去する方法と、化学的に除去する方法とがある。

#### 【0113】

熱的に除去する方法は、第1のKNN系化合物及び余剰成分が生成した焼結体

(以下、これを「中間焼結体」という。)を所定温度に加熱し、余剰成分を揮発させる方法である。具体的には、中間焼結体を減圧下もしくは真空下において、余剰成分の揮発が生じる温度で加熱する方法、中間焼結体を大気中もしくは酸素中において、余剰成分の揮発が生じる温度で長時間加熱する方法等が好適な一例として挙げられる。

#### 【0114】

余剰成分を熱的に除去する際の加熱温度は、余剰成分の揮発が効率よく進行し、かつ、副生成物の生成が抑制されるように、第1のKNN系化合物及び／又は余剰成分の組成に応じて、最適な温度を選択すればよい。例えば、余剰成分が酸化ビスマス単相である場合、加熱温度は、800℃以上1300℃以下が好ましく、さらに好ましくは、1000℃以上1200℃以下である。

#### 【0115】

余剰成分を化学的に除去する方法は、余剰成分のみを浸食させる性質を有する処理液中に中間焼結体を浸漬し、余剰成分を抽出する方法である。使用する処理液は、第1のKNN系化合物及び／又は余剰成分の組成に応じて、最適なものを選択すればよい。例えば、余剰成分が酸化ビスマス単相である場合、処理液は、硝酸、塩酸等の酸を用いるのが好ましい。特に、硝酸は、酸化ビスマスを主成分とする余剰成分を化学的に抽出する処理液として好適である。

#### 【0116】

第1異形状粉末と第1反応原料との反応及び余剰成分の除去は、同時、逐次又は個別のいずれのタイミングで行っても良い。例えば、成形体を減圧下又は真空下において、第1異形状粉末と第1反応原料との反応及び余剰成分の揮発の双方が効率よく進行する温度まで直接加熱し、反応と同時に余剰成分の除去を行っても良い。

#### 【0117】

また、例えば、大気中又は酸素中において、第1異形状粉末と第1反応原料との反応が効率よく進行する温度で成形体を加熱し、中間焼結体を生成させた後、引き続き中間焼結体を減圧下又は真空下において、余剰成分の揮発が効率よく進行する温度で加熱し、余剰成分の除去を行っても良い。あるいは、中間焼結体



を生成させた後、引き続き中間焼結体を大気中又は酸素中において、余剰成分の揮発が効率よく進行する温度で長時間加熱し、余剰成分の除去を行っても良い。

#### 【0118】

また、例えば、中間焼結体を生成させ、中間焼結体を室温まで冷却した後、中間焼結体を処理液に浸漬して、余剰成分を化学的に除去しても良い。あるいは、中間焼結体を生成させ、室温まで冷却した後、再度、中間焼結体を所定の雰囲気下において所定の温度に加熱し、余剰成分を熱的に除去しても良い。

#### 【0119】

なお、バインダを含む成形体の場合、熱処理工程の前に、脱脂を主目的とする熱処理を行っても良い。この場合、脱脂の温度は、少なくともバインダを熱分解させるに十分な温度であれば良い。但し、原料中に揮発しやすい物（例えば、Na化合物）が含まれる場合、脱脂は、500℃以下で行うのが好ましい。

#### 【0120】

また、配向成形体の脱脂を行うと、配向成形体中の第1異方形状粉末の配向度が低下したり、あるいは、配向成形体に体積膨張が発生する場合がある。このような場合には、脱脂を行った後、熱処理を行う前に、配向成形体に対して、さらに静水圧（CIP）処理を行うのが好ましい。脱脂後の成形体に対して、さらに静水圧処理を行うと、脱脂に伴う配向度の低下、あるいは、配向成形体の体積膨張に起因する焼結体密度の低下を抑制できるという利点がある。

#### 【0121】

また、第1異方形状粉末と第1反応原料との反応によって余剰成分が生成する場合において、余剰成分の除去を行う時には、余剰成分を除去した中間焼結体に対し、さらに、静水圧処理を施し、これを再焼成しても良い。また、焼結体密度及び配向度をさらに高めるために、熱処理後の焼結体に対してさらにホットプレスを行う方法も有効である。さらに、化合物微粉を添加する方法、CIP処理、ホットプレス等の方法とを組み合わせ用いても良い。

#### 【0122】

次に、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法の作用について説明する。第1異方形状粉末及び第1反応原料を混合し、これを第1異方形状粉末に対し

て一方向から力が作用するような成形方法を用いて成形すると、第1異方形状粉末に作用する剪断応力によって第1異方形状粉末が成形体中に配向する。このような成形体を所定の温度で加熱すると、第1異方形状粉末と第1反応原料が反応し、第1のKNN系化合物が生成する。

### 【0123】

この時、第1異方形状粉末の発達面と第1のKNN系化合物の特定の結晶面との間には格子整合性があるので、第1異方形状粉末の発達面が、生成した第1のKNN系化合物の特定の結晶面として承継される。そのため、焼結体中には、特定の結晶面が一方向に配向した状態で、第1のKNN系化合物の異方形状結晶が生成する。

### 【0124】

層状ペロブスカイト型化合物からなる異方形状粉末を反応性テンプレートとして用いて、等方性ペロブスカイト型化合物のみを生成させる従来の方法は、異方形状粉末及びその他の原料に含まれるすべてのAサイト元素及びBサイト元素を含む等方性ペロブスカイト型化合物からなる結晶配向セラミックス又は異方形状粉末のみが製造可能である。

### 【0125】

一方、反応性テンプレートとして用いる異方形状粉末の材質は、結晶格子の異方性の大きく、かつ、等方性ペロブスカイト型化合物との間に格子整合性を有するものであることが必要であるが、作製しようとする等方性ペロブスカイト型化合物の組成によっては、このような条件を満たす材料が存在しないか、あるいは、その探索に著しい困難を伴う場合がある。従って、従来の方法では、得られる結晶配向セラミックス又は異方形状粉末の組成制御、特に、Aサイト元素の組成制御には限界があった。

### 【0126】

これに対し、まず、異方形状粉末の合成が容易な層状ペロブスカイト型化合物からなる第2異方形状粉末を反応性テンプレートに用いて、第2のKNN系化合物からなる異方形状粉末Aを合成し、次いで、この異方形状粉末Aを反応性テンプレートに用いて結晶配向セラミックスを製造する第1の方法によれば、結晶格

子の異方性の小さい第1のKNN系化合物であっても、任意の結晶面が配向した結晶配向セラミックスを容易かつ安価に製造することができる。

#### 【0127】

しかも、第2異方形状粉末及び第2反応原料の組成を最適化すれば、余剰Aサイト元素を含まない異方形状粉末Aであっても合成することができる。そのため、従来の方法に比してAサイト元素の組成制御が容易化し、従来の方法では得られない組成を有する第1のKNN系化合物を主相とする結晶配向セラミックスであっても製造することができる。

#### 【0128】

また、第1異方形状粉末として、層状ペロブスカイト型化合物からなる第2異方形状粉末を用いる第2の方法によれば、焼結と同時に第1のKNN系化合物を合成することができる。また、成形体中に配向させる第2異方形状粉末及びこれと反応させる第1反応原料の組成を最適化すれば、第1のKNN系化合物を合成すると同時に、第2異方形状粉末から余剰Aサイト元素を余剰成分として排出することができる。

#### 【0129】

また、熱的又は化学的な除去が容易な余剰成分を生成する第2異方形状粉末を第1異方形状粉末として用いた場合には、実質的に余剰Aサイト元素を含まず、第1のKNN系化合物からなり、かつ、特定の結晶面が配向した結晶配向セラミックスが得られる。

#### 【0130】

さらに、本発明に係る方法により得られる結晶配向セラミックスは、所定量のLi、Ta及び／又はSbを含む第1のKNN系化合物からなるので、これらを含まない等方性ペロブスカイト型化合物からなる焼結体に比べて、高い圧電 $d_{31}$ 定数及び電気機械結合係数 $k_p$ を示す。また、このようにして得られた結晶配向セラミックスは、特定の結晶面が高い配向度で配向しているので、同一組成を有する無配向焼結体より高い圧電 $d_{31}$ 定数、電気機械結合係数 $k_p$ 及び圧電 $g_{31}$ 定数を示す。

#### 【0131】

**【実施例】****(実施例 1)****(1) NN板状粉末の合成。**

化学量論比で  $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$  (以下、これを「BINN5」という。) 組成となるように  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末及び  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末を秤量し、これらを湿式混合した。次いで、この原料に対し、フラックスとして  $\text{NaCl}$  を 50 wt % 添加し、1 時間乾式混合した。

**【0132】**

次に、得られた混合物を白金るつぼに入れ、 $850^\circ\text{C} \times 1\text{h}$  の条件下で加熱し、フラックスを完全に溶解させた後、さらに  $1100^\circ\text{C} \times 2\text{h}$  の条件下で加熱し、BINN5 の合成を行った。なお、昇温速度は、 $200^\circ\text{C}/\text{h}$  とし、降温は、炉冷とした。冷却後、反応物から湯洗によりフラックスを取り除き、BINN5 粉末を得た。得られた BINN5 粉末は、 $\{001\}$  面を発達面とする板状粉末であった。

**【0133】**

次に、この BINN5 板状粉末に対し、NN 合成に必要な量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末を加えて混合し、 $\text{NaCl}$  をフラックスとして、白金るつぼ中において、 $950^\circ\text{C} \times 8$  時間の熱処理を行った。

**【0134】**

得られた反応物には、NN 粉末に加えて  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  が含まれているので、反応物からフラックスを取り除いた後、これを  $\text{HNO}_3$  (1N) 中に入れ、余剰成分として生成した  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を溶解させた。さらに、この溶液を濾過して NN 粉末を分離し、 $80^\circ\text{C}$  のイオン交換水で洗浄した。得られた NN 粉末は、擬立方  $\{100\}$  面を発達面とし、粒径が  $10 \sim 20\ \mu\text{m}$  であり、かつアスペクト比が  $10 \sim 20$  程度の板状粉末であった。

**【0135】**

(2)  $\{\text{Li}_{0.02}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\}\{\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}\}\text{O}_3$  組成を有する結晶配向セラミックスの作製。

(1) で作製した NN 板状粉末、並びに、非板状の NN 粉末、KN 粉末、KT

( $\text{KTaO}_3$ ) 粉末、 $\text{LS}$  ( $\text{LiSbO}_3$ ) 粉末及び $\text{NS}$  ( $\text{NaSbO}_3$ ) 粉末を、

目的とする組成となるように秤量し、20時間の湿式混合を行った。

#### 【0136】

スラリーに対してバインダ（積水化学（株）製、エスレック（登録商標）BH-3）及び可塑剤（フタル酸ブチル）を、出発原料から合成される1molの $\text{Li}_{0.02}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}\text{O}_3$ に対して、それぞれ、10.35g及び10.35g加えた後、さらに2時間混合した。

#### 【0137】

なお、NN板状粉末の配合量は、出発原料から合成される第1のKNN系固溶体( $\text{ABO}_3$ )のAサイト元素の5at%がNN板状粉末から供給される量とした。また、非板状のNN粉末、KN粉末、KT粉末、LS粉末及びNS粉末は、所定量の $\text{K}_2\text{CO}_3$ 粉末、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 粉末、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 粉末及び／又は $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 粉末を含む混合物を750℃で5時間加熱し、反応物をボールミル粉砕する固相法により作製した。

#### 【0138】

次に、ドクターブレード装置を用いて、混合したスラリーを厚さ100 $\mu\text{m}$ のテープ状に成形した。さらに、このテープを積層、圧着及び圧延することにより、厚さ1.5mmの板状成形体を得た。次いで、得られた板状成形体を、大気中において、加熱温度：600℃、加熱時間：2時間、昇温速度：50℃/h、冷却速度：炉冷の条件下で脱脂を行った。さらに、脱脂後の板状成形体に圧力：300MPaでCIP処理を施した後、酸素中において、焼成温度：1100℃、加熱時間：1時間、昇・降温速度：200℃/hrの条件下で常圧焼結を行った。

#### 【0139】

得られた焼結体について、焼結体密度、及びテープ面と平行な面についてのロットゲーリング法による $\{100\}$ 面の平均配向度 $F(100)$ 、並びに圧電特性である圧電歪み定数( $d_{31}$ )、電気機械結合係数( $k_p$ )及び圧電電圧センサg係数( $g_{31}$ )を測定した。

## 【0140】

なお、平均配向度  $F(100)$  は、数1の式を用いて算出した。また、圧電特性は、得られた焼結体から研削、研磨、加工により、その上下面がテープ面に対して平行である厚さ0.7mm、直径11mmの円盤状試料を作製し、その上下面にAu電極をスパッタによりコーティングし、円盤状試料の上下方向に分極処理を施した後、室温において共振反共振法により測定した。また、必要に応じて、0℃～200℃の温度範囲における圧電  $d_{31}$  定数の温度依存性及びキュリー温度を評価した。

## 【0141】

本実施例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、擬立方  $\{100\}$  面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、82%に達した。さらに、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$  は85.9 pm/V、 $k_p$  は0.532、及び  $g_{31}$  は  $15.6 \times 10^{-3}$  Vm/Nであり、後述する同一組成の無配向焼結体（比較例1）に比べて、それぞれ、1.29倍、1.22倍及び1.69倍に向上した。また、この結晶配向セラミックスは、後述するLi、Ta及びSbを添加しないKNN結晶配向セラミックス（比較例5）に比べて、約2倍の  $d_{31}$  を有していた。

## 【0142】

## （実施例2）

脱脂後の板状成形体の焼成温度を1125℃とした以外は、実施例1と同一の手順に従い、 $\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\{Nb_{0.94}Sb_{0.06}\}O_3$  組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。得られた結晶配向セラミックスについて、実施例1と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

## 【0143】

本実施例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、擬立方  $\{100\}$  面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、82%に達した。さら

に、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$ は $93.2 \text{ pm/V}$ 、 $k_p$ は $0.588$ 、及び $g_{31}$ は $16.5 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$ であり、後述する同一組成の無配向焼結体（比較例 1）に比べて、それぞれ、 $1.40$ 倍、 $1.35$ 倍及び $1.79$ 倍に向上した。さらに、 $d_{31}$ の温度依存性を評価した結果、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲における $d_{31}$ の最大値は、 $146.7 \text{ pm/V}$ に達し、比較例 1 に比べて、 $1.17$ 倍に向上した。また、キュリー温度は、 $311^\circ\text{C}$ であった。

#### 【0144】

（実施例 3）

$\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\}\{Nb_{0.88}Ta_{0.10}Sb_{0.02}\}O_3$  組成となるように出発原料を配合し、脱脂後の板状成形体の焼成温度を $1125^\circ\text{C}$ とした以外は、実施例 1 と同一の手順に従い、 $\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\}\{Nb_{0.88}Ta_{0.10}Sb_{0.02}\}O_3$  組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。得られた結晶配向セラミックスについて、実施例 1 と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

#### 【0145】

本実施例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、 $95\%$ 以上であった。また、擬立方  $\{100\}$  面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、 $81\%$ に達した。さらに、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$ は $79.9 \text{ pm/V}$ 、 $k_p$ は $0.537$ 、及び $g_{31}$ は $16.0 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$ であり、後述する同一組成の無配向焼結体（比較例 2）に比べて、それぞれ、 $1.20$ 倍、 $1.20$ 倍及び $1.67$ 倍に向上した。

#### 【0146】

（実施例 4）

A サイト元素の  $2 \text{ at}\%$  が NN 板状粉末から供給され、かつ  $\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\}\{Nb_{0.81}Ta_{0.14}Sb_{0.05}\}O_3$  組成となるように出発原料を配合し、脱脂後の板状成形体の焼成温度を $1150^\circ\text{C}$ とした以外は、実施例 1 と同一の手順に従い、 $\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\}\{Nb_{0.81}Ta_{0.14}Sb_{0.05}\}O_3$  組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。

)  $0.98\{\text{Nb}0.81\text{Ta}0.14\text{Sb}0.05\}\text{O}_3$  組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。得られた結晶配向セラミックスについて、実施例 1 と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

#### 【0147】

本実施例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、擬立方  $\{100\}$  面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、75%に達した。さらに、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$  は  $123.0 \text{ pm/V}$ 、 $k_p$  は 0.588、及び  $g_{31}$  は  $11.8 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$  であり、後述する同一組成の無配向焼結体（比較例 3）に比べて、それぞれ、1.54 倍、1.45 倍及び 1.63 倍に向上した。

#### 【0148】

（実施例 5）

$\{\text{Li}0.02(\text{K}0.5\text{Na}0.5)0.98\}\{\text{Nb}0.81\text{Ta}0.14\text{Sb}0.05\}\text{O}_3$  組成となるように出発原料を配合し、脱脂後の板状成形体の焼成温度を  $1150^\circ\text{C}$  とした以外は、実施例 1 と同一の手順に従い、 $\{\text{Li}0.02(\text{K}0.5\text{Na}0.5)0.98\}\{\text{Nb}0.81\text{Ta}0.14\text{Sb}0.05\}\text{O}_3$  組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。得られた結晶配向セラミックスについて、実施例 1 と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

#### 【0149】

本実施例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、擬立方  $\{100\}$  面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、72%に達した。さらに、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$  は  $116.6 \text{ pm/V}$ 、 $k_p$  は 0.540、及び  $g_{31}$  は  $10.3 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$  であり、後述する同一組成の無配向焼結体（比較例 3）に比べて、それぞれ、1.46 倍、1.33 倍及び 1.43 倍に向上した。さらに、 $d_{31}$  の温度依存性を評価した結果、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$  における  $d_{31}$  の最大値は、 $123.2 \text{ pm/V}$  に達し、比較例 3 に比



べて 1.18 倍に向上した。また、キュリー温度は、248℃であった。

### 【0150】

(実施例 6)

$\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\{Nb_{0.81}Ta_{0.14}Sb_{0.05}\}O_3$  組成となるように出発原料を配合し、脱脂後の板状成形体の焼成温度を 1150℃、加熱時間を 5 時間とした以外は、実施例 1 と同一の手順に従い、 $\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\{Nb_{0.81}Ta_{0.14}Sb_{0.05}\}O_3$  組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。得られた結晶配向セラミックスについて、実施例 1 と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

### 【0151】

本実施例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、擬立方  $\{100\}$  面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、85%に達した。さらに、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$  は 135.3 pm/V、 $k_p$  は 0.606、及び  $g_{31}$  は  $14.8 \times 10^{-3}$  Vm/N であり、後述する同一組成の無配向焼結体（比較例 3）に比べて、それぞれ、1.70 倍、1.49 倍及び 2.06 倍に向上した。さらに、 $d_{31}$  の温度依存性を評価した結果、0～200℃における  $d_{31}$  の最大値は、146.4 pm/V に達し、比較例 3 に比べて 1.40 倍に向上した。また、キュリー温度は、248℃であった。

### 【0152】

(実施例 7)

$\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\{Nb_{0.81}Ta_{0.14}Sb_{0.05}\}O_3$  組成となるように出発原料を配合し、脱脂後の板状成形体を、酸素中において、焼成温度：1150℃、加熱時間：1 時間、加圧力：35 kg/cm<sup>2</sup> (3.43 MPa)、昇・降温速度：200℃/h の条件下でホットプレスした以外は、実施例 1 と同一の手順に従い、 $\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\{Nb_{0.81}Ta_{0.14}Sb_{0.05}\}O_3$  組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。得られた結晶配向セラミックスについて、実施例

1 と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

### 【0153】

本実施例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、擬立方  $\{100\}$  面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、85%に達した。さらに、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$  は  $131.8 \text{ pm/V}$ 、 $k_p$  は 0.663、及び  $g_{31}$  は  $15.5 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$  であり、後述する同一組成の無配向焼結体（比較例 3）に比べて、それぞれ、1.65 倍、1.63 倍及び 2.15 倍に向上した。さらに、 $d_{31}$  の温度依存性を評価した結果、0～200℃における  $d_{31}$  の最大値は、 $204.8 \text{ pm/V}$  に達し、比較例 3 に比べて 1.96 倍に向上した。また、キュリー温度は、248℃であった。

### 【0154】

（実施例 8）

$\{\text{Li}_{0.02}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\}\{\text{Nb}_{0.81}\text{Ta}_{0.14}\text{Sb}_{0.05}\}\text{O}_3$  組成となるように出発原料を配合し、脱脂後の板状成形体を、酸素中において、焼成温度：1150℃、加熱時間：5 時間、加圧力：50 k g / c m<sup>2</sup> (4.90 MP a)、昇・降温速度：200℃/h の条件下でホットプレスした以外は、実施例 1 と同一の手順に従い、 $\{\text{Li}_{0.02}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\}\{\text{Nb}_{0.81}\text{Ta}_{0.14}\text{Sb}_{0.05}\}\text{O}_3$  組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。得られた結晶配向セラミックスについて、実施例 1 と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

### 【0155】

本実施例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、擬立方  $\{100\}$  面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、96%に達した。さらに、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$  は  $126.8 \text{ pm/V}$ 、 $k_p$  は 0.655、及び  $g_{31}$  は  $17.2 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$  であり、後述する同一組成の無配向焼結体（比較例 3）に比べて、それぞれ、1.59 倍、1.61 倍及び 2.39 倍に向上した。さらに、 $d_{31}$  の温度依存性を評価した結果、0～

200℃における $d_{31}$ の最大値は、177.1 pm/Vに達し、比較例3に比べて1.70倍に向上した。また、キュリー温度は、248℃であった。

#### 【0156】

(実施例9)

$\{Li_{0.04}(K_{0.46}Na_{0.54})_{0.96}\}Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06}\}O_3$ 組成となるように出発原料を配合し、脱脂後の板状成形体を、酸素中において、焼成温度:1150℃、加熱時間:1時間、加圧力:35 kg/cm<sup>2</sup> (3.43 MPa)、昇・降温速度:200℃/hの条件下でホットプレスした以外は、実施例1と同一の手順に従い、 $\{Li_{0.04}(K_{0.46}Na_{0.54})_{0.96}\}Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06}\}O_3$ 組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。得られた結晶配向セラミックスについて、実施例1と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

#### 【0157】

本実施例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、擬立方 $\{100\}$ 面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方 $\{100\}$ 面の平均配向度は、92%に達した。さらに、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$ は166.1 pm/V、 $k_p$ は0.664、及び $g_{31}$ は $14.3 \times 10^{-3}$  Vm/Nであり、後述する同一組成の無配向焼結体(比較例6)に比べて、それぞれ、1.25倍、1.30倍及び2.04倍に向上した。さらに、 $d_{31}$ の温度依存性を評価した結果、0～200℃における $d_{31}$ の最大値は、180.1 pm/Vに達し、比較例6に比べて1.30倍に向上した。また、キュリー温度は、260℃であった。

#### 【0158】

(比較例1)

出発原料としてNN板状粉末を用いなかった以外は、実施例1と同一の手順に従い、 $\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\}Nb_{0.94}Sb_{0.06}\}O_3$ 組成を有する無配向焼結体を作製した。得られた無配向焼結体について、実施例1と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

## 【0159】

本比較例で得られた無配向焼結体の相対密度は、95%以上であった。また、テープ面に対して平行な面について測定されたロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、0%であった。また、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$  は  $66.8 \text{ pm/V}$ 、 $k_p$  は 0.435、及び  $g_{31}$  は  $9.2 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$  であった。さらに、 $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$  における  $d_{31}$  の最大値は、 $125.4 \text{ pm/V}$  であった。また、キュリー温度は、 $311^\circ\text{C}$  であった。

## 【0160】

(比較例2)

出発原料として NN 板状粉末を用いなかった以外は、実施例3と同一の手順に従い、 $\{\text{Li}_{0.02}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\}\{\text{Nb}_{0.88}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.02}\}\text{O}_3$  組成を有する無配向焼結体を作製した。得られた無配向焼結体について、実施例1と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

## 【0161】

本比較例で得られた無配向焼結体の相対密度は、95%以上であった。また、テープ面に対して平行な面について測定されたロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、0%であった。さらに、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$  は  $66.4 \text{ pm/V}$ 、 $k_p$  は 0.446、及び  $g_{31}$  は  $9.5 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$  であった。

## 【0162】

(比較例3)

出発原料として NN 板状粉末を用いなかった以外は、実施例5と同一の手順に従い、 $\{\text{Li}_{0.02}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\}\{\text{Nb}_{0.81}\text{Ta}_{0.14}\text{Sb}_{0.05}\}\text{O}_3$  組成を有する無配向焼結体を作製した。得られた無配向焼結体について、実施例1と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

## 【0163】

本比較例で得られた無配向焼結体の相対密度は、95%以上であった。また、テープ面に対して平行な面について測定されたロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、0%であった。さらに、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$  は  $79.7 \text{ pm/V}$ 、 $k_p$  は  $0.406$ 、及び  $g_{31}$  は  $7.2 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$  であった。さらに、 $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$  における  $d_{31}$  の最大値は、 $104.3 \text{ pm/V}$  であった。また、キュリー温度は、 $248^\circ\text{C}$  であった。

## 【0164】

(比較例4)

出発原料としてNN板状粉末を用いなかった以外は、実施例7と同一の手順に従い、 $\{\text{Li}_{0.02}(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.50})_{0.96}\}\{\text{Nb}_{0.81}\text{Ta}_{0.14}\text{Sb}_{0.05}\}\text{O}_3$  組成を有する無配向焼結体を作製した。得られた無配向焼結体について、実施例1と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

## 【0165】

本比較例で得られた無配向焼結体の相対密度は、95%以上であった。また、テープ面に対して平行な面について測定されたロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、0%であった。さらに、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$  は  $77.0 \text{ pm/V}$ 、 $k_p$  は  $0.434$ 、及び  $g_{31}$  は  $7.6 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$  であり、NN板状粉末をテンプレートとして用いた実施例7に比べて、いずれの特性も低い値を示した。

## 【0166】

(比較例5)

実施例1の(1)で作製したNN板状粉末、並びに非板状のNN粉末、KN粉末を、 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  組成となるように秤量し、20時間の湿式混合を行った。なお、NN板状粉末の配合量は、Aサイト元素の5at%がNN板状粉末から供給される量とした。

## 【0167】

次に、スラリーに対してバインダ（積水化学（株）製、エスレック（登録商標）BH-3）、可塑剤（フタル酸ブチル）及び焼結助剤（CuO）を、出発原料から合成される1molの $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ に対して、それぞれ、10.35g、10.35g及び0.795g加えて2時間混合した。以下、実施例1と同一の手順に従い、板状成形体の作製、脱脂及びCIP処理を行った。

#### 【0168】

さらに、脱脂後の板状成形体を、加熱温度：1075℃、加熱時間：5時間、昇・降温速度：200℃/hの条件下で常圧焼結を行った。得られた結晶配向セラミックスについて、実施例1と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

#### 【0169】

本比較例で得られたKNN結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、テープ面に対して平行な面について測定されたロットゲーリング法による擬立方 $\{100\}$ 面の平均配向度は、96%であった。さらに、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$ は42.4pm/V、 $k_p$ は0.490、及び $g_{31}$ は $22.0 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$ であった。

#### 【0170】

（比較例6）

出発原料としてNN板状粉末を用いなかった点、及びホットプレスに代えて、加熱温度：1125℃、加熱時間：1時間、昇・降温速度：200℃/hrの条件下で常圧焼結を行った点以外は、実施例9と同一の手順に従い、 $\{Li_{0.04}(K_{0.46}Na_{0.54})_{0.96}\}Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06}O_3$ 組成を有する無配向焼結体を作製した。得られた無配向焼結体について、実施例1と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

#### 【0171】

本比較例で得られた無配向焼結体の相対密度は、95%以上であった。また、テープ面に対して平行な面について測定されたロットゲーリング法による擬立方 $\{100\}$ 面の平均配向度は、0%であった。また、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$ は132.4pm/V、 $k_p$ は0.511、及び $g_{31}$ は7

。  $0 \times 10^{-3} \text{ Vm}/\text{N}$  であった。さらに、  $0 \sim 200^\circ\text{C}$  における  $d_{31}$  の最大値は、  $138.7 \text{ pm}/\text{V}$  であった。また、キュリー温度は、  $260^\circ\text{C}$  であった。

#### 【0172】

(比較例 7)

Li の添加量  $x$  を  $0.22$  とし、焼結温度を  $1050^\circ\text{C}$  とした以外は、実施例 3 と同一の手順に従い、  $\{\text{Li } 0.22 (\text{K } 0.50 \text{Na } 0.50) 0.78\} \{\text{Nb } 0.88 \text{Ta } 0.10 \text{Sb } 0.02\} \text{O}_3$  組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。得られた結晶配向セラミックスについて、実施例 1 と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

#### 【0173】

本比較例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、  $95\%$  以上であった。また、テープ面に対して平行な面について測定されたロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、  $53\%$  であった。しかしながら、室温における圧電特性を評価した結果、  $d_{31}$  は  $29.9 \text{ pm}/\text{V}$ 、  $k_p$  は  $0.171$ 、及び  $g_{31}$  は  $3.2 \times 10^{-3} \text{ Vm}/\text{N}$  であり、Li の添加量  $x$  を  $0.02$  とした実施例 3 に比べて、いずれの特性も低い値を示した。

#### 【0174】

(比較例 8)

Ta の添加量  $z$  を  $0.45$  とし、常圧焼結に代えて、加熱温度：  $1200^\circ\text{C}$ 、保持時間：  $1$  時間、加圧力：  $35 \text{ kg}/\text{cm}^2$  ( $3.43 \text{ MPa}$ )、昇・降温速度：  $200^\circ\text{C}/\text{h}$  の条件下でホットプレスを行った以外は、実施例 3 と同一の手順に従い、  $\{\text{Li } 0.02 (\text{K } 0.50 \text{Na } 0.50) 0.98\} \{\text{Nb } 0.53 \text{Ta } 0.45 \text{Sb } 0.02\} \text{O}_3$  組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。得られた結晶配向セラミックスについて、実施例 1 と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

#### 【0175】

本比較例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、  $95\%$  以上であった。また、テープ面に対して平行な面について測定されたロットゲーリング法によ

る擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、89%であった。さらに、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$ は $107.1 \text{ pm/V}$ 、 $k_p$ は0.469、及び $g_{31}$ は $6.4 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$ であり、圧電 $d_{31}$ 定数については、Taの添加量 $z$ を0.10とした実施例3に比べて、高い値を示した。しかしながら、この組成におけるキュリー温度は $117^\circ\text{C}$ と低く、家電及び自動車用の圧電材料としての利用は困難と考えられる。

#### 【0176】

(比較例9)

Sbの添加量 $w$ を0.22とし、焼結温度を $1150^\circ\text{C}$ とした以外は、実施例3と同一の手順に従い、 $\{\text{Li } 0.02 (\text{K } 0.50 \text{Na } 0.50) 0.98\} \{\text{Nb } 0.68 \text{Ta } 0.10 \text{Sb } 0.22\} \text{O}_3$ 組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。得られた結晶配向セラミックスについて、実施例1と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

#### 【0177】

本比較例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、テープ面に対して平行な面について測定されたロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、79%であった。しかしながら、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$ は $17.1 \text{ pm/V}$ 、 $k_p$ は0.074、及び $g_{31}$ は $8.7 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$ であり、Sbの添加量 $x$ を0.02とした実施例3に比べて、いずれの特性も低い値を示した。

#### 【0178】

(比較例10)

Liの添加量 $x$ 、Taの添加量 $z$ 及びSbの添加量 $w$ を、それぞれ、0.22、0.45及び0.22とし、焼結温度を $1225^\circ\text{C}$ とした以外は、実施例3と同一の手順に従い、 $\{\text{Li } 0.22 (\text{K } 0.50 \text{Na } 0.50) 0.78\} \{\text{Nb } 0.33 \text{Ta } 0.45 \text{Sb } 0.22\} \text{O}_3$ 組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。得られた結晶配向セラミックスについて、実施例1と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

#### 【0179】



本比較例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、テープ面に対して平行な面について測定されたロットゲーリング法による擬立方  $\{100\}$  面の平均配向度は、73%であった。しかしながら、室温における圧電特性を評価した結果、 $d_{31}$  は  $4.2 \text{ pm/V}$ 、 $k_p$  は 0.030、及び  $g_{31}$  は  $7.2 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$  であり、実施例 3 に比べて、いずれの特性も低い値を示した。

#### 【0180】

表 1 に、実施例 1～9 及び比較例 1～10 で得られた焼結体の製造条件及び圧電特性を示す。

#### 【0181】

【表1】

	組成				Na/NbO <sub>3</sub> テフラート 量 (at% [A/B 原子比])	焼成 温度 (°C)	保 持 時 間 (h)	圧 力 (kg/cm <sup>2</sup> )	(100)面 の 配向度 (%)	室温での圧電特性			d <sub>31</sub> の 最大値 [0~ 200°C] (pm/V)	キュリ ー 温度 (°C)
	x	y	z	w						d <sub>31</sub> (pm/V)	k <sub>p</sub>	$\epsilon_{31}^0 \times 10^{-3}$ (Vm/V)		
実施例1	0.02	0.50	0	0.06	5	1100	1	0	82	85.9	0.532	15.6	—	—
実施例2	0.02	0.50	0	0.06	5	1125	1	0	82	93.2	0.588	16.5	146.7	311
実施例3	0.02	0.50	0.10	0.02	5	1125	1	0	81	79.9	0.537	16.0	—	—
実施例4	0.02	0.50	0.14	0.05	2	1150	1	0	75	123.0	0.588	11.8	—	—
実施例5	0.02	0.50	0.14	0.05	5	1150	1	0	72	116.6	0.540	10.3	123.2	248
実施例6	0.02	0.50	0.14	0.05	5	1150	5	0	85	135.3	0.606	14.8	146.4	248
実施例7	0.02	0.50	0.14	0.05	5	1150	1	35	85	131.8	0.663	15.5	204.8	248
実施例8	0.02	0.50	0.14	0.05	5	1150	5	50	96	126.8	0.655	17.2	177.1	248
実施例9	0.04	0.54	0.10	0.06	5	1150	1	35	92	166.1	0.664	14.3	180.1	260
比較例1	0.02	0.50	0	0.06	0	1100	1	0	0	66.8	0.435	9.2	125.4	311
比較例2	0.02	0.50	0.10	0.02	0	1125	1	0	0	66.4	0.446	9.5	—	—
比較例3	0.02	0.50	0.14	0.05	0	1150	1	0	0	79.7	0.406	7.2	104.3	248
比較例4	0.02	0.50	0.14	0.05	0	1150	1	35	0	77.0	0.434	7.6	—	—
比較例5	0	0.50	0	0	5	1075	5	0	96	42.4	0.490	22.0	—	—
比較例6	0.04	0.54	0.10	0.06	0	1125	1	0	0	132.4	0.511	7.0	138.7	260
比較例7	0.22	0.50	0.10	0.02	5	1050	1	0	53	29.9	0.171	3.2	—	—
比較例8	0.02	0.50	0.45	0.02	5	1200	1	35	89	107.1	0.469	6.4	—	117
比較例9	0.02	0.50	0.10	0.22	5	1150	1	0	79	17.1	0.074	8.7	—	—
比較例10	0.22	0.50	0.45	0.22	5	1225	1	0	73	4.2	0.030	7.2	—	—

【0182】

また、図1、図2及び図3 (a)、並びに図3 (b)に、それぞれ、実施例1、実施例3及び実施例8で得られた結晶配向セラミックス、並びに比較例3で得

られた無配向焼結体のテープ面に対して平行な面について測定されたX線回折図形を示す。図1～3より、実施例1、3、8で得られた結晶配向セラミックスは、擬立方  $\{100\}$  面が極めて高い配向度で配向していることがわかる。

#### 【0183】

また、図4に、実施例2で得られた結晶配向セラミックス及び比較例1で得られた無配向焼結体の圧電  $d_{31}$  定数の温度依存性を示す。また、図5に、実施例7で得られた結晶配向セラミックス及び比較例3で得られた無配向焼結体の圧電  $d_{31}$  定数の温度依存性を示す。さらに、図6に、実施例9で得られた結晶配向セラミックス及び比較例6で得られた無配向焼結体の圧電  $d_{31}$  定数の温度依存性を示す。図4～図6より、多結晶体を構成する各結晶粒の擬立方  $\{100\}$  面を一方向に配向させることによって、すべての温度域において圧電  $d_{31}$  定数が向上することがわかる。

#### 【0184】

(実施例10～21、比較例11～22)

$\{Li_{0.04}(K_{1-y}Na_y)_{0.96}\{Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06}\}O_3$  組成において、Naの添加量  $y$  を0～0.8とし、板状のNNテンプレート粉末を  $ABO_3$  のAサイト原子の5at%の割合で配合した配向試料（実施例10～21）、及び板状のNNテンプレート粉末を使用しない無配向試料（比較例11～22）を調製し、脱脂後の板状成形体を、酸素中、加熱温度：1050～1200℃、加熱時間：1時間、昇・降温速度：200℃/hとし、加熱時間中に35kg/cm<sup>2</sup>（3.42MPa）の圧力を印加するホットプレスを行い、焼結体を作製した。

#### 【0185】

表2に、実施例10～21及び比較例11～22の配合組成を示す。また、表2には、実施例9及び比較例6で作製した焼結体の配合組成も併せて示した。

#### 【0186】

【表 2】

	組 成				NaNbO <sub>3</sub> テンプレート量 (at% [Aサイト 原子比])
	x	y	z	w	
実施例 10	0.04	0	0.10	0.06	5
比較例 11					0
実施例 11	0.04	0.05	0.10	0.06	5
比較例 12					0
実施例 12	0.04	0.10	0.10	0.06	5
比較例 13					0
実施例 13	0.04	0.20	0.10	0.06	5
比較例 14					0
実施例 14	0.04	0.30	0.10	0.06	5
比較例 15					0
実施例 15	0.04	0.40	0.10	0.06	5
比較例 16					0
実施例 16	0.04	0.46	0.10	0.06	5
比較例 17					0
実施例 17	0.04	0.50	0.10	0.06	5
比較例 18					0
実施例 9	0.04	0.54	0.10	0.06	5
比較例 6					0
実施例 18	0.04	0.60	0.10	0.06	5
比較例 19					0
実施例 19	0.04	0.70	0.10	0.06	5
比較例 20					0
実施例 20	0.04	0.75	0.10	0.06	5
比較例 21					0
実施例 21	0.04	0.80	0.10	0.06	5
比較例 22					0

【0187】

得られた焼結体について、実施例 1 と同一の手順に従い、焼結体密度、平均配

向度及び圧電特性を評価した。実施例 10～21 及び比較例 11～22 で得られた焼結体の相対密度は、いずれも 95% 以上であった。また、テープ面に対して平行な面について測定されたロットゲーリング法による擬立方 {100} 面の平均配向度は、無配向焼結体の場合、いずれも 0% であるのに対し、配向焼結体の場合は、いずれも 70% 以上であった。

#### 【0188】

図 7 に、実施例 9 及び実施例 10～21、並びに、比較例 5、6 及び比較例 11～22 について測定された、室温における圧電  $d_{31}$  定数を示す。図 7 に示すように、配向焼結体の  $d_{31}$  定数は、同一組成の無配向焼結体に比べて 1.2 倍以上の特性向上が見られた。図 7 より、 $x=0.04$ 、 $z=0.1$ 、 $w=0.06$  の組成において、 $y$  を 0.2 以上 0.7 以下とすると、室温における圧電  $d_{31}$  定数が約 70 p m/V 以上である結晶配向セラミックスが得られ、 $y$  を 0.4 以上 0.6 以下とすると、室温における圧電  $d_{31}$  定数が約 120 p m/V 以上である結晶配向セラミックスが得られることがわかる。

#### 【0189】

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

#### 【0190】

例えば、上記実施例では、結晶配向セラミックスを製造するに際し、常圧焼結法又はホットプレス法が用いられているが、他の焼結法（例えば、HIP 処理等）を用いても良い。

#### 【0191】

また、第 1 異形状粉末は、本発明に係る結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして特に好適であるが、本発明に係る第 1 異形状粉末の用途はこれに限定されるものではなく、圧電ゴム複合材料用の粉末等としても用いることができる。

#### 【0192】

さらに、上記実施の形態では、圧電材料並びに誘電材料として好適な第 1 の K

NN系化合物からなる結晶配向セラミックス及びその製造方法について主に説明したが、第1のKNN系化合物に対して適当な副成分及び／又は副相を添加すれば、熱電特性やイオン伝導特性を付与することができる。そのため、本発明に係る製造方法を応用すれば、熱電材料やイオン伝導材料として好適な結晶配向セラミックスであっても製造することができる。

### 【0193】

#### 【発明の効果】

本発明に係る結晶配向セラミックスは、第1のKNN系化合物を主相とする多結晶体からなり、かつ、多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向しているので、同一組成を有する無配向セラミックスに比して高い特性を示すという効果がある。

### 【0194】

また、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法は、その発達面が第1のKNN系化合物の特定の結晶面と格子整合性を有する第1異方形状粉末を反応性テンプレートとして用いているので、第1のKNN系化合物からなり、かつ、特定の結晶面が配向した結晶配向セラミックスを容易かつ低コストで得られるという効果がある。また、第1異方形状粉末及び第1反応原料の組成を最適化することによって、結晶配向セラミックスの主相を構成する第1のKNN系化合物に含まれるAサイト元素の組成制御が容易化するという効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、実施例1で得られた結晶配向セラミックスのX線回折図形である。

【図2】 図2は、実施例3で得られた結晶配向セラミックスのX線回折図形である。

【図3】 図3(a)及び図3(b)は、それぞれ、実施例8で得られた結晶配向セラミックス及び比較例3で得られた無配向焼結体のX線回折図形である。

【図4】 図4は、実施例2で得られた結晶配向セラミックス及び比較例1で得られた無配向焼結体の圧電 $d_{31}$ 定数の温度依存性を示す図である。

【図 5】 図 5 は、実施例 7 で得られた結晶配向セラミックス及び比較例 3 で得られた無配向焼結体の圧電  $d_{31}$  定数の温度依存性を示す図である。

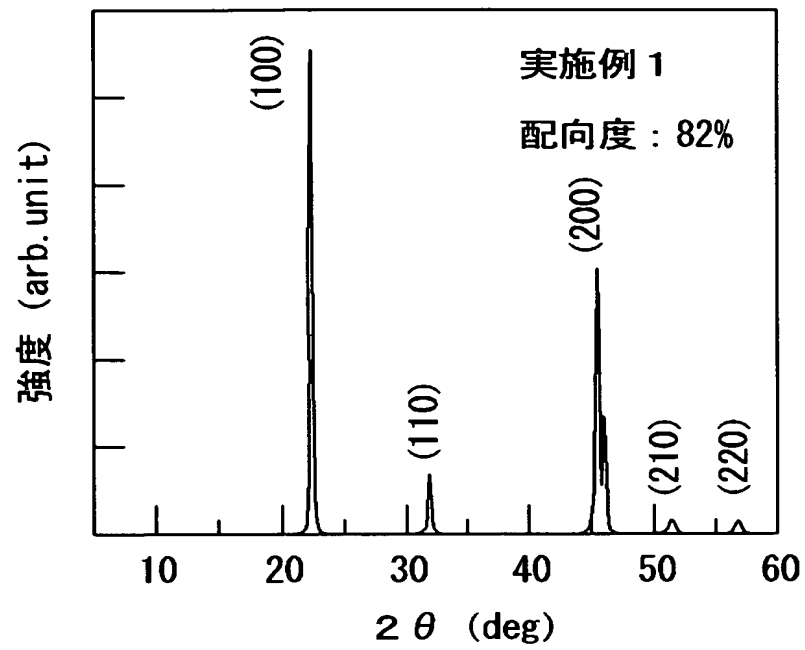
【図 6】 図 6 は、実施例 9 で得られた結晶配向セラミックス及び比較例 6 で得られた無配向焼結体の圧電  $d_{31}$  定数の温度依存性を示す図である。

【図 7】 図 7 は、室温における圧電  $d_{31}$  定数の組成依存性を示す図である。

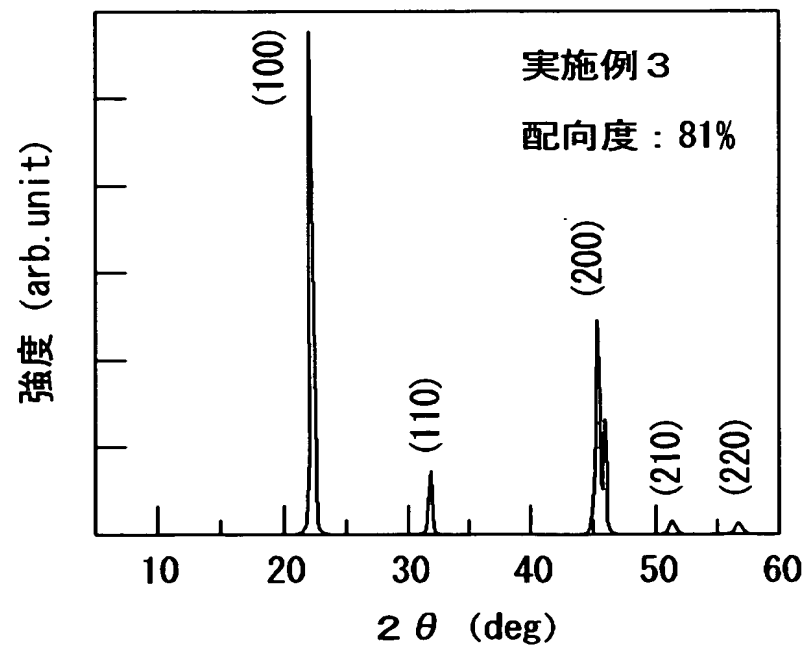
【書類名】

図面

【図 1】



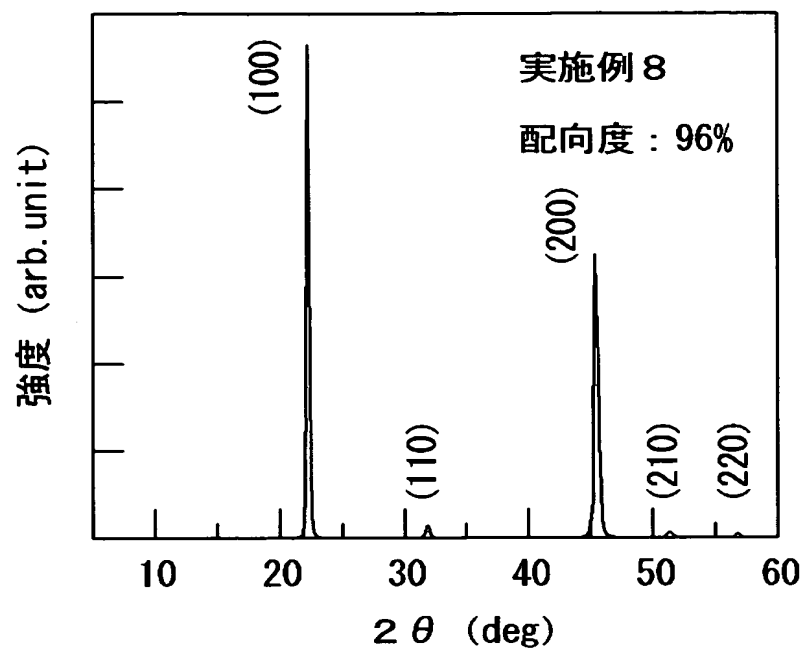
【図 2】



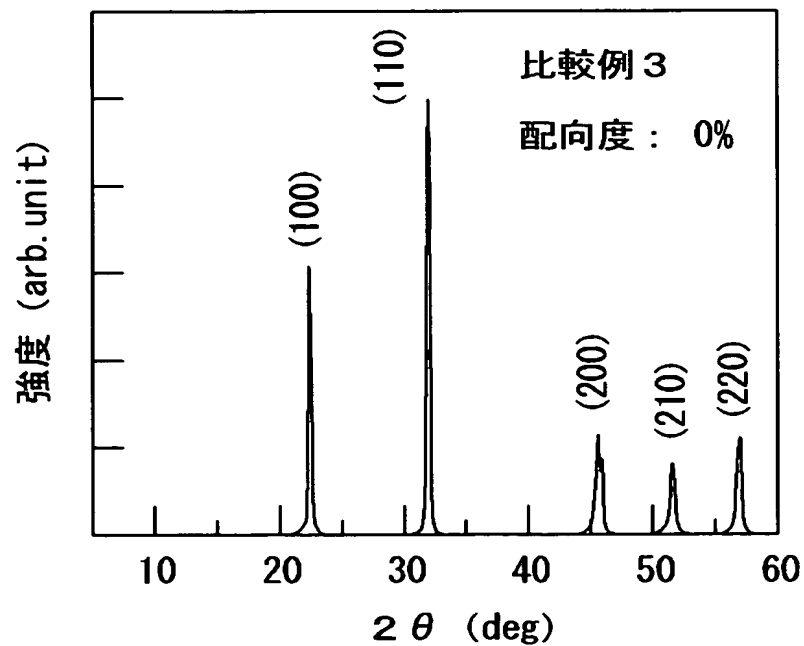


【図 3】

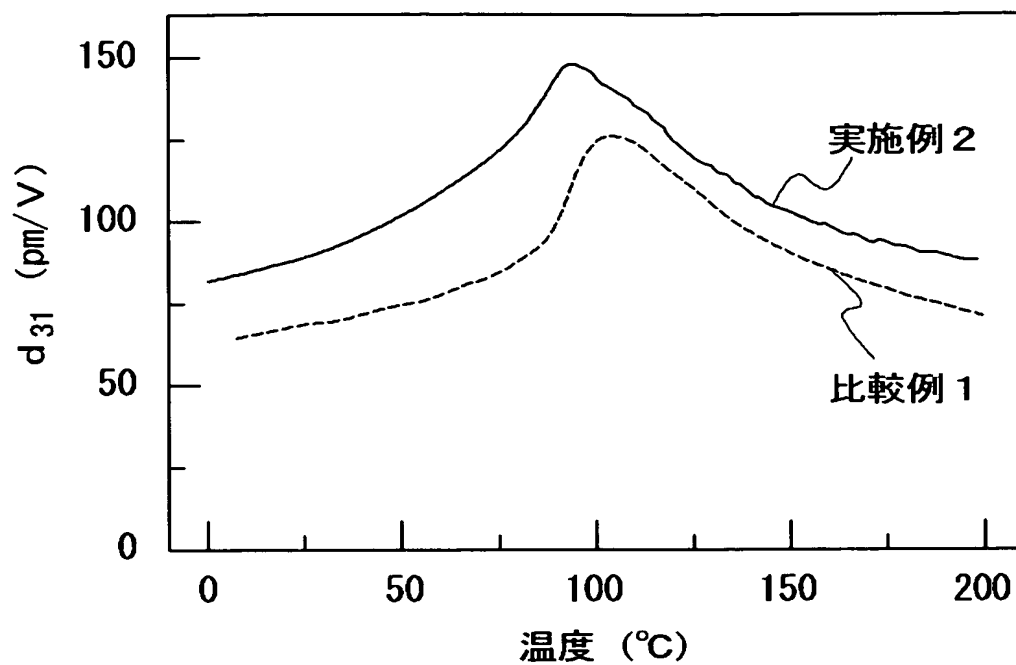
(a)



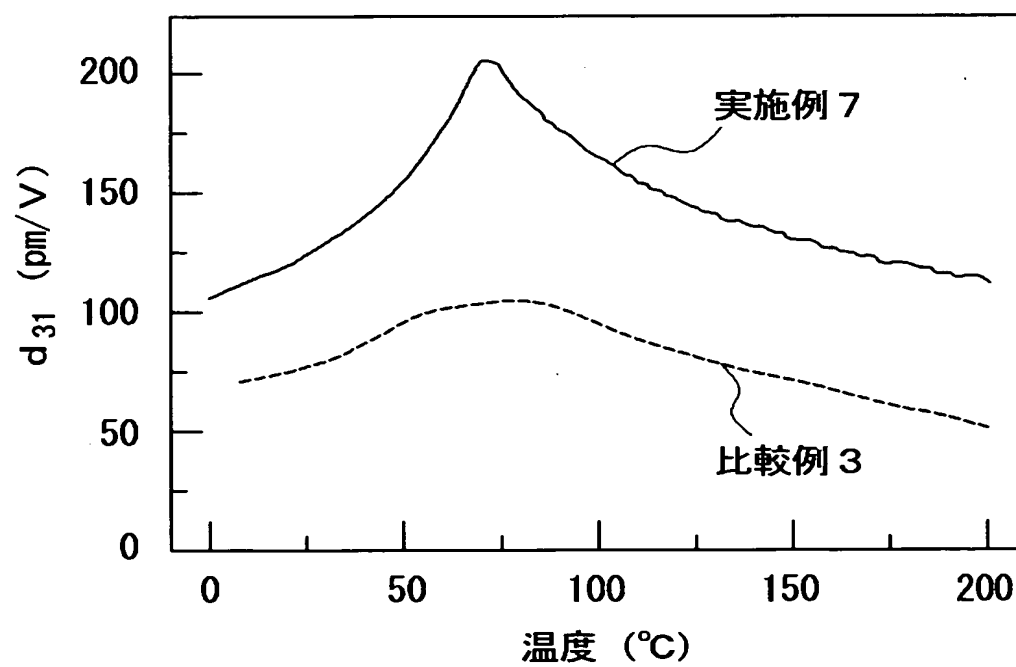
(b)



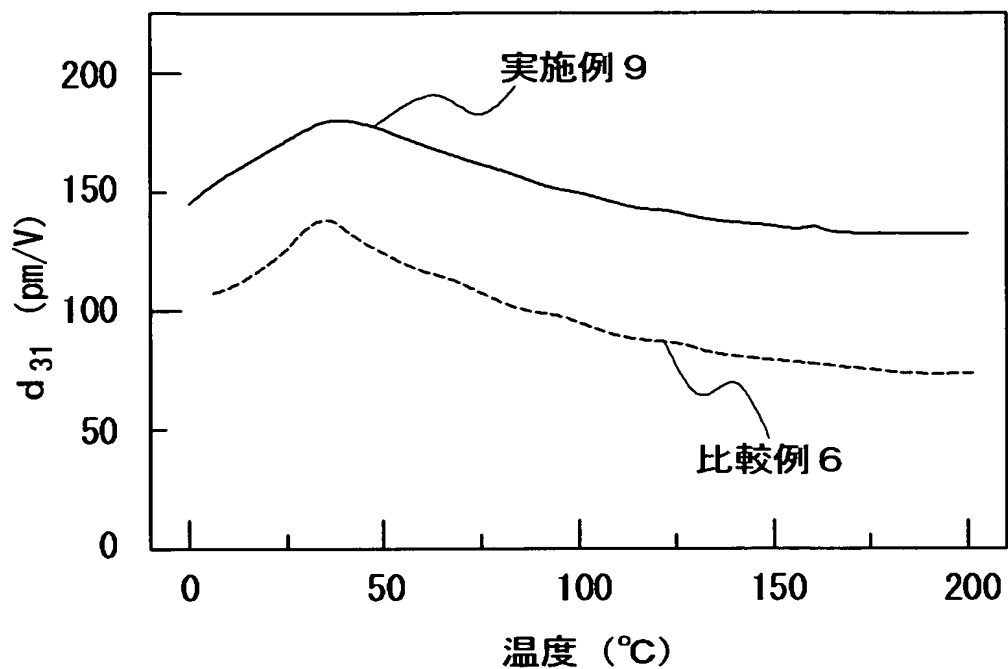
【図 4】



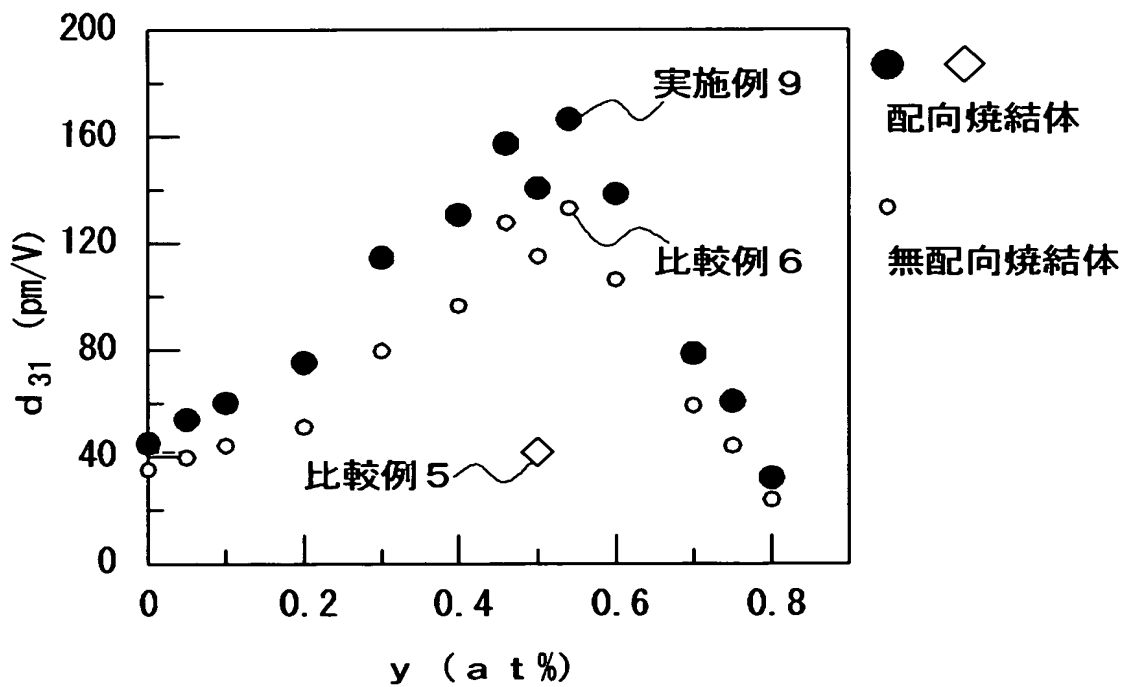
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 等方性ペロブスカイト型ニオブ酸カリウムナトリウムを基本組成とし、優れた圧電特性等を示し、かつ特定の結晶面が高い配向度で配向した結晶配向セラミックス及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明に係る結晶配向セラミックスは、一般式： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}\{Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w\}O_3$ （但し、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 、 $x+z+w > 0$ ）で表される等方性ペロブスカイト型化合物の多結晶体からなり、かつ該多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向していることを特徴とする。このような結晶配向セラミックスは、その発達面が作製しようとする等方性ペロブスカイト型化合物の特定の結晶面と格子整合製を有する第1異形状粉末と第1反応原料との混合物を、第1異形状粉末が配向するように成形し、加熱することにより得られる。

【選択図】 図6

特願 2 0 0 3 - 0 6 9 6 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 6 0 9 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1

氏 名 株式会社豊田中央研究所

特願 2 0 0 3 - 0 6 9 6 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 2 6 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 6 年 1 0 月 8 日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
氏 名	株式会社デンソー